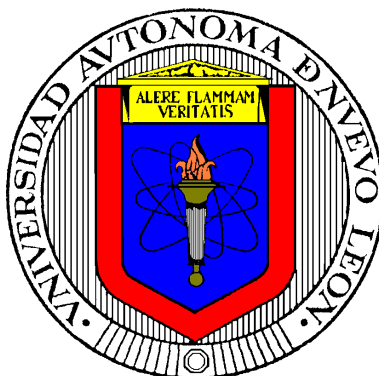


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**DESARROLLO DE UN REFRACTARIO BASADO EN MgO-CaZrO_3
ENRIQUECIDO CON ESPINELA (MgAl_2O_4) COMO NUEVA
ALTERNATIVA TECNOLÓGICA PARA LOS HORNO
ROTATORIOS PRODUCTORES DE CEMENTO**

PRESENTA:

EDÉN AMARAL RODRÍGUEZ CASTELLANOS

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**DESARROLLO DE UN REFRACTARIO BASADO EN MgO-CaZrO_3
ENRIQUECIDO CON ESPINELA (MgAl_2O_4) COMO NUEVA
ALTERNATIVA TECNOLÓGICA PARA LOS HORNO
ROTATORIOS PRODUCTORES DE CEMENTO**

PRESENTA:

EDÉN AMARAL RODRÍGUEZ CASTELLANOS

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2008

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo económico brindado.

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica** y muy especialmente al **Doctorado en Ingeniería de Materiales**, por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios.

A la empresa **RHI Refractories** por permitir que se realizara en sus instalaciones parte de la experimentación de este trabajo y por haber proporcionado materia prima para la realización del mismo, en especial a la amabilidad y disponibilidad mostrada por **Héctor Calvillo, Carrillo y Aldo** cuando se requirió el uso del equipo.

A **Cemex y Veitsch-Radex** por haber proporcionado parte de la materia prima usada para la realización de esta investigación.

Al **Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez** por guiarme en los trabajos de mi tesis, por su confianza, apoyo, consejos, enseñanzas y sobre todo por su amistad.

Al **Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta** por la oportunidad, apoyo y amistad brindada.

Al **Dr. Tushar Kanti Das Roy**, a la **Dra. Ana María Arato Tovar** y a la **Dra. Bindu Krishnan** por su valiosa colaboración en la revisión de este trabajo.

A la **Dra. Ana María Guzmán Hernández** por su disposición y atenciones prestadas durante el desarrollo de esta investigación, por su colaboración en la revisión, comentarios y consejos acerca de la elaboración del presente estudio.

A todos los **maestros** del DIMAT por sus valiosas enseñanzas, amistad y apoyo recibido durante la estancia en el programa doctoral.

A todos mis **compañeros** del DIMAT que me ofrecieron su amistad y apoyo durante mis estudios. En especial al **M.C. José Eulalio Contreras de León**, al **Ing. Omar Alejandro Hernández Cruz**, a la **Ing. Evangelina González Rivera**, a la **M.C. Fabiola I. Dávila del Toro** y a la **M.C. Yadira González R.** por su valiosa ayuda en todo momento, por estar en las buenas y malas conmigo y sobre todo por su sincera amistad.

A **mis amistades** que de alguna u otra forma me dieron su apoyo mediante palabras de aliento.

A toda aquella persona que participó directa o indirectamente en la realización de este trabajo.

A **Martha E. Yazmín González Garza** que fue una persona importantísima al impulsarme para finalizar el presente trabajo.

DEDICATORIA

Primeramente y antes que todo quiero agradecer y dedicarle este trabajo a **DIOS**, por haberme dado la oportunidad de vivir y permitir que llegara al final de esta etapa, gracias por estar a mi lado siempre, yo se que nunca me abandonas. Gracias por otorgarme el privilegio de vivir en una familia.

Este trabajo se lo dedico con todo mi amor y cariño, no solo por darme la oportunidad de culminar un capítulo más de mi vida, si no por todo el esfuerzo y por permitirme realizar mis objetivos y anhelos, recibiendo siempre su apoyo incondicional, a mis maestros de la vida MIS PADRES el Prof. **José Juan Rodríguez García** y la Profa. **Martha Elva Castellanos Rodríguez** y por supuesto a las personas que han sido mis mejores amigos y mis más grandes ídolos, he aprendiendo tanto de ellos, MIS HERMANOS **Edson Yahir**, **Erick Eduk**, **Asbel Adonay** y **Abner Edel**, muchísimas gracias por ser parte de mi vida y siempre estarán en mi corazón.

Este trabajo también va dedicado con mucho respeto y admiración, a toda aquella persona que por algún motivo o razón no pudo acceder a una educación, que **DIOS** siempre los bendiga y que nunca se les olvide caminar siempre con la frente en alto y que nada ni nadie los haga de menos en la vida, todos valemos como personas y siempre hay algo bueno que podemos brindar a los demás.

A Jesús Omar Flores Salas que **DIOS** lo tenga en su santa gloria, gracias yo se que halla arriba ves por mi y mi familia, se que tienes una sonrisa de gusto y satisfacción en tu rostro al verme por fin terminar mi tesis, siempre te recordaré amigo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Desarrollo de un refractario basado en MgO-CaZrO_3 enriquecido con espinela (MgAl_2O_4) como nueva alternativa tecnológica para hornos rotatorios productores de cemento”** realizada por el M.C. Edén Amaral Rodríguez Castellanos sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Asesor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Revisor

Dr. Tushar Kanti Das Roy

Revisor

Dra. Ana María Guzmán Hernández

Revisor

Dra. Ana María Arato Tovar

Revisor

Dra. Bindu Krishnan

Vo. Bo.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
División de estudios de Post-Grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Agosto de 2008

ÍNDICE

Resumen

Capítulo I	Introducción.....	1
	Objetivo.....	3
	Hipótesis.....	3
Capítulo II	Proceso Moderno de fabricación de refractarios.....	4
	2.1. Introducción.....	4
	2.2. Materia prima para refractarios.....	7
	2.2.1. Control de calidad de las materias primas.....	10
	2.3. Molienda.....	11
	2.3.1. Introducción.....	11
	2.3.2. Fundamentos básicos de la distribución del tamaño de partícula.....	12
	2.3.3. Generalidades del proceso de molienda.....	14
	2.3.4. Tamizado.....	14
	2.3.5. Control de calidad en el proceso de molienda para ladrillos refractarios básicos.....	15
	2.3.6. Influencia de la molienda en el proceso de fabricación de ladrillos refractarios.....	17
	2.4. Clasificación por lote y mezclado.....	18
	2.4.1. Introducción.....	18
	2.4.2. Selección de aditivos.....	20

2.4.3.	Proceso de mezclado en tina para ladrillos refractarios básicos.....	20
2.4.4.	Problemas y sugerencias en el mezclado.....	23
2.4.5.	Influencia del mezclado en el proceso de fabricación de ladrillos refractarios.....	23
2.5.	El proceso de prensado.....	24
2.5.1.	Principios generales del formado.....	24
2.5.2.	Fundamentos básicos del prensado.....	25
2.5.3.	Comportamiento del compactado.....	26
2.5.4.	El prensado en la fabricación de ladrillos refractarios.....	27
2.5.5.	Control de defectos generados en el prensado....	28
2.6.	Acomodado de ladrillos en verde para el quemado.....	30
2.7.	Principios Fundamentales del secado.....	30
2.7.1.	El secado de ladrillos refractarios básicos.....	32
2.8.	Proceso de quemado.....	32
2.8.1.	Introducción.....	32
2.8.2.	Proceso de presintetizado.....	33
2.8.3.	Teoría del sinterizado.....	34
2.8.3.1.	Clasificación del sinterizado.....	37
2.8.3.2.	Sinterizado en estado sólido.....	38
2.8.3.3.	Mecanismo de transporte de masa en el sinterizado.....	40
2.8.3.4.	Crecimiento de grano.....	42
2.8.3.5.	Control de la sinterización convencional.....	45

	2.8.4.	Generalidades del proceso de quemado de ladrillos refractarios.....	47
	2.8.4.1.	Proceso de curado.....	48
	2.8.4.2.	Defectos presentes durante el proceso de quemado.....	49
	2.9.	Selección de ladrillos refractarios.....	49
	2.10.	Proceso de empaque.....	51
Capítulo III		Principales fenómenos de desgaste en los revestimientos refractarios y la formación de la costra de clinker en los hornos rotatorios para cemento.....	53
	3.1.	Introducción.....	53
	3.1.1.	El cemento Pórtland.....	54
	3.1.2.	El revestimiento refractario en el horno rotatorio para cemento.....	59
	3.2.	Factores de desgaste más comunes en la zona básica del horno rotatorio (zona de sinterizado, transición alta y baja) para cemento.....	60
	3.2.1.	El fenómeno REDOX y su influencia en el revestimiento refractario usado en el horno rotatorio para cemento.....	63
	3.2.2.	Influencia del sulfuro sobre el revestimiento refractario en el horno rotatorio para cemento....	64
	3.2.3.	Desgaste del revestimiento refractario a causa de la ovalidad del horno rotatorio de cemento.....	65
	3.2.4.	Otros factores de desgaste termomecánicos en el revestimiento refractario.....	67
	3.2.5.	Efecto de los álcalis sobre los refractarios del horno rotatorio.....	68
	3.2.6.	Sobrecalentamiento infiltración termomecánica de clinker fundido.....	70

3.3.	Efecto de la formación de costra de clinker en el revestimiento refractario del horno rotatorio para cemento	71
3.3.1.	Formación de costra de clinker en la zona de quemado del horno rotatorio para cemento.....	73
3.3.2.	Factores que influyen en la formación de la costra de clinker.....	74
Capítulo IV	Antecedentes	
	Refractarios básicos en la industria del cemento y el rol de la liga cerámica en el refractario.....	77
4.1.	Introducción.....	77
4.1.1.	Magnesia (MgO).....	78
4.1.2.	Circonia (ZrO_2).....	80
4.1.3.	Circonato de calcio ($CaZrO_3$).....	83
4.1.4.	Espinela ($MgAl_2O_4$).....	85
4.1.5.	Hercinita ($FeAl_2O_4$).....	88
4.1.6.	Galaxita ($MnAl_2O_4$).....	90
4.2.	El desarrollo de ladrillos básicos refractarios para la industria del cemento.....	91
4.2.1.	Ladrillos refractarios en base doloma.....	93
4.2.1.1.	Ladrillos refractarios en base doloma con adición de circonia.....	95
4.2.1.2.	Ladrillos refractarios doloma-magnesia enriquecidos con circonia...	96
4.2.2.	Ladrillos refractarios en base magnesia.....	98
4.2.2.1.	Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de circonia.....	99

4.2.2.2.	Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinela (MgAl_2O_4).....	103
4.2.2.3.	Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinelas activas hercinita (FeAl_2O_4) y galaxita (MnAl_2O_4).....	112
4.2.2.4.	Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de circonato de calcio.....	116
4.3.	El rol de la liga cerámica en los ladrillos refractarios.....	117
4.4.	Concepto de características requeridas para el desarrollo microestructural de ladrillos refractarios en base a la formulación refractaria MgO-CaZrO_3 con adición de espinela magnesia-alúmina.....	120
Capítulo V	Metodología experimental.....	122
5.1.	Caracterización de las materias primas.....	122
5.1.1.	Magnesia (MgO).....	123
5.1.2.	Magnesia-circonato de calcio (MgO-CaZrO_3)....	124
5.1.3.	La espinela magnesia-alúmina.....	125
5.1.4.	Circonia (ZrO_2).....	127
5.2.	Formulaciones evaluadas.....	128
5.3.	Fabricación de los ladrillos refractarios.....	128
5.3.1.	Distribución del tamaño de partícula.....	129
5.3.2.	Mezclas.....	131
5.3.3.	Formado de ladrillos refractarios.....	133
5.3.4.	Secado.....	134

5.3.5.	Quemado.....	135
5.4.	Caracterización de los ladrillos refractarios.....	136
5.4.1.	Difracción de Rayos-X.....	136
5.4.2.	Análisis Químicos	136
5.4.3.	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	137
5.5.	Pruebas realizadas.....	137
5.5.1.	Propiedades físicas.....	138
5.5.2.	Resistencia a la compresión en frío.....	139
5.5.3.	Modulo de ruptura en frío.....	140
5.5.4.	Modulo de ruptura en caliente.....	141
5.5.5.	Pruebas de ataque químico.....	143
5.5.6.	Ataque estático.....	144
5.5.7.	Ataque dinámico.....	146
5.5.8.	V Modulo (Prueba de flexión).....	148
Capítulo VI	Resultados y Discusión.....	149
6.1.	Difracción de rayos-X (DR-X).....	149
6.2.	Análisis Químicos.....	150
6.3.	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	151
6.4.	Propiedades físicas.....	165
6.4.1.	Densidad en verde.....	165
6.4.2.	Densidad de secado.....	165
6.4.3.	Densidad de quemado.....	166
6.4.4.	Densidad y Porosidad aparente.....	167

6.5.	Resistencia la compresión en frío.....	168
6.6.	Modulo de ruptura en frío.....	170
6.7.	Modulo de ruptura en caliente.....	171
6.8.	Pruebas de ataque químico.....	173
6.8.1.	Ataque químico estático.....	173
6.8.2.	Ataque químico dinámico.....	184
6.9.	Prueba de flexibilidad (V modulo).....	187
Capítulo VII	Conclusiones.....	190
Capítulo VIII	Recomendaciones.....	192
	Referencias Bibliográficas.....	193
	Índice de Tablas.....	201
	Índice de Esquemas.....	203
	Índice de Figuras.....	204

RESUMEN

Debido al constante crecimiento de la industria cementera en nuestro país, ésta ha requerido la implementación de nuevas técnicas de proceso haciendo uso de nuevas tecnologías las cuales traen consigo frecuentemente una mayor exigencia en el proceso, por lo cual hoy en día la industria del cemento tiene la necesidad de obtener un mejor desempeño de los materiales refractarios con los que trabaja. Las adecuaciones tecnológicas, impactan de forma directa a la industria refractaria, como consecuencia han hecho que en los últimos años se encuentre enfocada al desarrollo de nuevos materiales refractarios de alta calidad y con propiedades acordes a los requerimientos físicos, químicos y mecánicos que su actividad industrial le demanden.

En el presente estudio se realizó un desarrollo experimental de una combinación con matriz refractaria MgO-CaZrO_3 , a la cual se le adicionó espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4). Se desarrollaron una serie de formulaciones donde fue variándose el contenido de la espinela magnesia-alúmina, con la finalidad de evaluar su influencia sobre las propiedades físicas, químicas y térmicas de la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 .

Por medio del uso de una prensa mecánica industrial, se obtuvieron ladrillos refractarios de $9'' \times 4 \frac{1}{2}'' \times 3''$, los cuales fueron quemadas en un horno túnel industrial a 1650°C . Posteriormente, los ladrillos refractarios fueron caracterizados mediante las técnicas de DR-X y MEB. Se evaluaron una serie de propiedades físicas (porosidad, densidad, resistencia a la compresión, modulo de ruptura en frío y caliente, V modulo) y químicas (ataque químico estático y dinámico con harina cruda para clinker de cemento)

de los ladrillos tomando en consideración las normas ASTM para cada formulación propuesta en el presente estudio.

A partir de los resultados obtenidos se concluye, que la adición de la espinela magnesia-alúmina mejora las propiedades de la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 , con lo que se puede enunciar que esta nueva propuesta de ladrillos refractarios es candidata prometedora para su uso en la zona básica del horno rotatorio para cemento.

ÍNDICE DE TABLAS

	Descripción	Página
Tabla 2.1	Defectos más comunes presentes en el quemado y las zonas en que se presentan. PC= precalentamiento, C= calentamiento, S= “soaking” o zona crítica, D= descenso, E= enfriamiento, X= no se presenta el defecto, ✓= se presenta el defecto.	49
Tabla 2.2	Defectos más comunes presentes en las etapas del proceso de fabricación de los ladrillos refractarios, X= no se presenta el defecto, ✓= se presenta el defecto.	50
Tabla 2.3	(a) Proceso de molienda gruesa idealizado ⁽¹¹⁾ .	16
Tabla 2.4	El mezclado en tina ⁽¹¹⁾ .	21
Tabla 4.1	Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base doloma lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento ⁽⁹⁰⁻⁹²⁾ .	97
Tabla 4.2	Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia enriquecidos con circonia lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento ^(90,94) .	102
Tabla 4.3	Diferentes mecanismos de desgaste en los ladrillos refractarios de magnesia espinela-MA en hornos rotatorios para cemento ⁽⁹³⁾ .	108
Tabla 4.4	Clasificación de alteraciones para los ladrillos (magnesia-espinela-MA) usados en la zona de transición ⁽³¹⁾ .	109
Tabla 4.5	Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinela-MA lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento ⁽⁹⁰⁻⁹²⁾ .	110
Tabla 4.6	Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinela-MA lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento ^(17,87) .	111

Tabla 4.7	Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinel activo hercinita y galaxita lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento ^(17, 87) .	115
Tabla 4.8	Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de circonato de calcio lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento ^(2, 3) .	117
Tabla 5.1	Análisis químico del óxido de magnesio mostrando las principales impurezas presentes.	124
Tabla 5.2	Análisis químico de la mezcla refractaria magnesia-circonato de calcio.	125
Tabla 5.3	Análisis químico de la espinela magnesia-alúmina mostrando las principales impurezas presentes.	126
Tabla 5.4	Análisis químico de la circonia mostrando el contenido del compuesto presente como la mayor impureza.	127
Tabla 5.5	Composiciones de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.	128
Tabla 5.6	Distribución del tamaño de partícula de las fases refractarias usadas en el presente estudio.	130
Tabla 5.7	Peso en kilogramos por compuesto para la elaboración de las mezclas refractarias.	132
Tabla 5.8	Pesos y medidas promedio de los ladrillos refractarios en verde.	133
Tabla 5.9	Pesos y medidas promedio de los ladrillos refractarios en seco.	134
Tabla 5.10	Pesos y medidas promedio de los ladrillos refractarios quemados.	135
Tabla 5.11	Valores de peso promedio obtenidos de la probetas para las pruebas físicas de porosidad aparente, gravedad específica aparente y absorción de agua.	139
Tabla 5.12	Análisis químico de la harina cruda para clinker de cemento.	144
Tabla 6.1	Análisis químicos de los ladrillos refractarios posterior a su proceso de sinterizado.	151

Tabla 6.2	Promedio de los valores de la densidad en verde.	165
Tabla 6.3	Promedio de los valores de la densidad de secado.	166
Tabla 6.4	Promedio de los valores de la densidad de quemado.	166
Tabla 6.5	Promedio de los valores de la densidad aparente.	167
Tabla 6.6	Promedio de los valores de la porosidad aparente, absorción de agua y gravedad específica.	168
Tabla 6.7	Promedio de los valores de la prueba a la compresión en frío.	168
Tabla 6.8	Promedio de los valores de la prueba del modulo de ruptura en frío (MOR).	170
Tabla 6.9	Promedio de los valores de la prueba del modulo de ruptura en caliente (H MOR).	171
Tabla 6.10	Prueba de adherencia de clinker en las formulaciones refractarias.	173
Tabla 6.11	Promedio de los valores de la prueba del V modulo (Prueba de flexibilidad).	188

ÍNDICE DE ESQUEMAS

	Descripción	Página
Esquema 2.1	Proceso Moderno de fabricación de refractarios. Nótese que todas las operaciones que engloban a este proceso están estrechamente inter-relacionadas una con otra, por eso debe existir un control riguroso en cada una de estas operaciones ⁽¹¹⁾ .	6
Esquema 4.1	El esquema muestra la materia prima refractaria usada a través de la historia para el desarrollo de los ladrillos refractarios básicos para su uso en los hornos rotatorios para cemento.	92

ÍNDICE DE FIGURAS

	Descripción	Página
Figura 2.1	(a) Microestructura de un típico cerámico denso, (b) Diagrama esquemático de una microestructura refractaria hecha de granos de un extenso rango de tamaño ⁽¹²⁾ .	11
Figura 2.2	(a) El empaquetamiento de partículas de un solo tamaño muestra un 30% de porosidad, (b) mientras que la adición de partículas pequeñas las cuales se acomodarán en los intersticios reduce esta porosidad a un 26%, (c) y el adicionar partículas aún más pequeñas dentro de los espacios restantes reducen la porosidad a un 23% ⁽¹²⁾ .	13
Figura 2.3	(a) Proceso de molienda gruesa idealizado ⁽¹¹⁾ .	16
Figura 2.4	El mezclado en tina ⁽¹¹⁾ .	21
Figura 2.5	(a) Prensa de rótula hidráulica para fabricar ladrillos refractarios (en la figura se ilustra una de las primeras en salir al mercado refractario) ⁽⁹⁾ .	27
Figura 2.6	Cambios que ocurren durante la primera etapa del sinterizado. (a) Partículas iniciales, (b) reacomodo, y (c) formación del cuello ⁽¹⁵⁾ .	36
Figura 2.7	Cambios que ocurren durante la segunda etapa del sinterizado. (a) Crecimiento de cuello y contracción de volumen, (b) alargamiento de los límites de grano, y (c) crecimiento continuo de cuello y alargamiento del límite de grano, contracción de volumen y crecimiento de grano ⁽¹⁵⁾ .	36
Figura 2.8	Cambios que ocurren durante la etapa final del sinterizado. (a) El grano crece con fases porosas discontinuas, (b) el grano crece con reducción de porosidad, y (c) el grano crece con eliminación de porosidad ⁽¹⁵⁾ .	36
Figura 2.9	Desarrollo de la microestructura cerámica durante el sinterizado: (a) Partículas sueltas, (b) etapa inicial, (c) etapa intermedia, y (d) etapa final ⁽¹²⁾ .	39

Figura 2.10	Porosidad aislada en cerámicos después del crecimiento de grano ⁽¹²⁾ .	40
Figura 2.11	Esquema de (a) un crecimiento de grano normal y (b) crecimiento de grano anormal ⁽¹²⁾ .	43
Figura 3.1	Esquema de la zona básica del horno rotatorio para la obtención de clinker. Se tiene como una práctica común el uso del diámetro del horno como una unidad fundamental de medida para localizar las posiciones relativas de las tres zonas primarias. Los rangos de temperatura son dependientes de cada tipo de horno y de las condiciones en las que se encuentre operando, como una aproximación la zona básica varía sus rangos de temperatura de 1300 a 1600°C ⁽⁴⁾ .	63
Figura 3.2	Configuración real contra la ideal de un horno rotatorio para cemento durante operación ⁽¹⁷⁾ .	66
Figura 3.3	La foto muestra un típico fenómeno de desgaste causado por un exceso en la ovalidad del horno en las áreas donde se encuentran las llantas ⁽¹⁷⁾ .	66
Figura 3.4	Desgaste en forma de almohada produciendo una superficie convexa.	67
Figura 4.1	Estructura cristalina del óxido de magnesio ⁽⁷⁵⁾ .	78
Figura 4.2	Representación de las transformaciones polimórficas de la circonia ⁽⁵⁾ .	81
Figura 4.3	Representación esquemática del polimorfismo de la circonia: (a) monoclinica; (b) tetragonal; y (c) cúbica ⁽¹²⁾ .	82
Figura 4.4	Diagrama termodinámico del sistema CaO-ZrO ₂ ⁽⁸¹⁾ .	84
Figura 4.5	Estructura del circonato de calcio ⁽⁸²⁾ . Cada O ²⁻ está rodeado por cuatro Ca ²⁺ . En el centro de la celda unitaria cúbica centrada en las caras, el Zr ⁴⁺ está octaédricamente coordinado a seis O ²⁻ .	84
Figura 4.6	Diagrama de fase del sistema binario MgO-Al ₂ O ₃ ⁽⁸³⁾ .	85
Figura 4.7	La estructura cúbica centrada en las caras de la espinela ⁽⁴⁾ .	86
Figura 4.8	La reacción en estado sólido entre los óxidos MgO y Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁾ .	87
Figura 4.9	Diagrama de fases del sistema binario FeO-Al ₂ O ₃ ^(5,88) .	89

Figura 4.10	Curvas de expansión térmicas para los materiales basados en magnesia, dolomita y circonia ⁽³²⁾ .	101
Figura 4.11	Microestructura del ladrillo magnesia-hercinita mostrando granos de hercinita (gris claro) y magnesia (gris oscuro). La porosidad (negra) es muy baja. Imagen en el modo de electrones retrodispersados ⁽⁸⁹⁾ .	114
Figura 4.12	Diagrama esquemático de una microestructura refractaria. (a) Liga silicato, (b) Liga directa ⁽¹²⁾ .	119
Figura 4.13	Esquema idealizado de la microestructura del ladrillo MgO-CaZrO ₃ con adición de MgAl ₂ O ₄ ; las zonas en color verde son las posibles ubicaciones de la fase espinela magnesia-alúmina.	121
Figura 5.1	Patrón de difracción de rayos-X del óxido de magnesio usado en el presente estudio; M= MgO.	123
Figura 5.2	Difracción de rayos-X del circonato de calcio; CZ=CaZrO ₃ , CC=CaO _{0.15} ZrO _{0.85} O _{1.85} , M= MgO	125
Figura 5.3	Difracción de rayos-X de la espinela magnesia-alúmina (MgAl ₂ O ₄); MA=MgAl ₂ O ₄ , M=MgO.	126
Figura 5.4	Difracción de rayos-X de la circonia; Z= ZrO ₂ .	127
Figura 5.5	Equipo utilizado en la clasificación de la materia prima; (a) ro-tap, (b) mesa vibratoria ⁽⁹⁸⁾ .	130
Figura 5.6	Equipo utilizado para la elaboración de las mezclas refractarias ⁽⁹⁸⁾ .	131
Figura 5.7	Equipo utilizado para el secado de los ladrillos refractarios; secador Trent ⁽⁹⁸⁾ .	135
Figura 5.8	Procedimiento utilizado para la obtención de probetas para la evaluación de propiedades físicas ⁽⁹⁸⁾ .	138
Figura 5.9	Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 y procedimiento para realizar la prueba de compresión en frío.	140
Figura 5.10	Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 y procedimiento para realizar la prueba de modulo de ruptura en frío.	141
Figura 5.11	Procedimiento para la obtención de las probetas para la prueba del modulo de ruptura en caliente ⁽⁹⁸⁾ .	142

Figura 5.12	Método de ensayo para la obtención del modulo de ruptura en caliente.	142
Figura 5.13	Difracción de rayos-X de la harina cruda para clinker de cemento; CaC= CaCO_3 , S= SiO_2 .	143
Figura 5.14	Horno Bockley usado para la prueba de ataque estático ⁽⁹⁸⁾ .	145
Figura 5.15	Probetas seccionadas para la prueba de ataque estático.	146
Figura 5.16	Horno rotatorio utilizado para la prueba de ataque dinámico.	147
Figura 5.17	Probeta utilizada para la prueba de ataque dinámico.	147
Figura 5.18	Prueba del V Modulo.	148
Figura 6.1	Difracción de rayos-X de las 5 formulaciones evaluadas en el presente estudio; M=MgO, CZ= CaZrO_3 , MA= MgAl_2O_4 .	150
Figura 6.2	Microestructura de la formulación base posterior al proceso de sinterizado. 100X. Técnica de electrones retrodispersados.	152
Figura 6.3	Microestructura de la formulación base posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3 .	153
Figura 6.4	Microestructura de la formulación base posterior al proceso de sinterizado. 500X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3 .	153
Figura 6.5	Análisis de EDS de la fase oscura en la microestructura de la figuras 6.3 y 6.4, identificada como magnesia (1).	154
Figura 6.6	Análisis de EDS de la fase clara en la microestructura de las figura 6.3 y 6.4, identificada como circonato de calcio (2).	154
Figura 6.7	Mapeo general en donde se muestra la distribución de fases en la microestructura de la probeta sinterizada de la formulación A. a) Micrografía del área examinada por la técnica de mapeo, b) Distribución del magnesio, c) Distribución del circonio, d) Distribución del calcio, e) Distribución del aluminio.	155
Figura 6.8	Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado, en esta micrografía se señala la ubicación de la espinela magnesia-alúmina entre los límites de grano de las partículas de circonato de calcio y magnesia.	156

Figura 6.9	Análisis de EDS de la fase espinela magnesia-alúmina $MgAl_2O_4$ en la microestructura de la figuras 6.8.	156
Figura 6.10	Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado. 100X. Técnica de electrones retrodispersados.	157
Figura 6.11	Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado. 1200X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	158
Figura 6.12	Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado. 2500X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	158
Figura 6.13	Microestructura de la formulación B posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	159
Figura 6.14	Microestructura de la formulación B posterior al proceso de sinterizado. 1200X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	160
Figura 6.15	Microestructura de la formulación C posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	160
Figura 6.16	Microestructura de la formulación C posterior al proceso de sinterizado. 2500X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	161
Figura 6.17	Vista general de la microestructura de la formulación D posterior al proceso de sinterizado. 30X. Técnica de electrones retrodispersados.	161
Figura 6.18	Microestructura de la formulación D posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) $CaZrO_3$.	162
Figura 6.19	Mapeo general en donde se muestra la distribución de fases en la microestructura de la probeta sinterizada de la formulación D. a) Micrografía del área examinada por la técnica de mapeo, b) Distribución del magnesio, c) Distribución del circonio, d) Distribución del calcio, e) Distribución del aluminio.	163
Figura 6.20	Análisis de EDS de la fase espinela magnesia-alúmina $MgAl_2O_4$ en la microestructura de la formulación D, la cual fue ubicada en las fronteras de grano entre la magnesia y el circonato de calcio.	164

Figura 6.21	Gráfica de comparación de los valores promedio de la resistencia a la compresión de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.	169
Figura 6.22	Gráfica de comparación de los valores promedio del modulo de ruptura en frío de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.	170
Figura 6.23	Gráfica de comparación de los valores promedio del modulo de ruptura en caliente de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo.	172
Figura 6.24	Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie del ladrillo refractario, este tipo de microestructura se presentó a lo largo de todo el análisis microestructural para las cinco formulaciones evaluadas. 1400X técnica de electrones retrodispersados.	174
Figura 6.25	Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie del ladrillo refractario, este tipo de microestructura se presentó a lo largo de todo el análisis microestructural para las cinco formulaciones evaluadas. 2500X técnica de electrones retrodispersados.	175
Figura 6.26	Microestructura de la formulación base, existen tres fases: 1) MgO, 2) CaZrO ₃ y 3) Fases de clinker de cemento con apariencia de anillos. 250X. Técnica de electrones retrodispersados.	176
Figura 6.27	Microestructura de la formulación base, existen tres fases: 1) MgO, 2) CaZrO ₃ y 3) Fases de clinker de cemento con apariencia de anillos. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.	176
Figura 6.28	(a) Microestructura de la formulación base donde se señala la fase de clinker. (b) Análisis de EDS de la fase de clinker de cemento en la microestructura de la formulación base, se aprecia que esta fase tiene la forma de anillo.	177
Figura 6.29	Microestructura de la formulación A, en ésta se pueden apreciar la forma de anillos de las fases de clinker. 1) MgO, 2) CaZrO ₃ y 3) Fase de clinker sobre la fase de magnesio. 250X. Técnica de electrones retrodispersados.	178
Figura 6.30	Vista general de la microestructura de la formulación B, en ésta se pueden apreciar la forma de anillos de las fases de clinker sobre la superficie del refractario. 35X. Técnica de electrones retrodispersados.	179

Figura 6.31	Microestructura de la formulación B, los anillos aparecen sobre la zona donde se encuentran ubicados los granos de circonato de calcio. 2000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) Circonato de calcio, 2) Magnesia y 3) Anillos de la fase de clinker.	179
Figura 6.32	Microestructura de la formulación C. Se aprecia claramente la fase de clinker en forma de anillos. 250X. Técnica de electrones retrodispersados.	180
Figura 6.33	(a) Microestructura de la formulación C, donde se señala la fase de clinker. (b) Análisis de EDS de la fase de clinker de cemento en la microestructura de la formulación C.	180
Figura 6.34	(a) Microestructura de la formulación C, donde se señala la fase magnesia; (b) Análisis de EDS de la fase óxido de magnesio de la formulación C.	181
Figura 6.35	Microestructura de la formulación D. Se aprecia claramente la fase de clinker en forma de anillos. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.	181
Figura 6.36	Microestructura de la formulación D. Se aprecian tres fases; 1) MgO, 2) CaZrO ₃ y 3) Fase de clinker. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.	182
Figura 6.37	(a) Microestructura de la formulación D, donde se señala la fase de clinker de cemento; (b) Análisis de EDS de la fase de clinker de cemento de la formulación D.	182
Figura 6.38	(a) Microestructura de la formulación D, donde se señala la fase gris más oscura, ésta en realidad pertenece a los residuos de grafito, el cual se usó para convertir a la muestra conductora.	183
Figura 6.39	(a) Microestructura de la formulación D, donde se señala la fase gris clara; (b) Análisis de EDS de la fase circonato de calcio de la formulación D.	183
Figura 6.40	Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico de las formulaciones evaluadas en el presente estudio; 1) MgO, 2) CaZrO ₃ . 500X. Técnica de electrones retrodispersados.	185
Figura 6.41	(a) Microestructura general desarrollada durante el ataque dinámico, donde se señala la fase gris clara; (b) Análisis de EDS de la fase circonato de calcio.	186

-
-
- Figura 6.42 Microestructura general presentada durante el ataque químico 186
dinámico. 1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) Fases de clinker. 500X. Técnica
de electrones retrodispersados.
- Figura 6.43 (a) Microestructura general desarrollada durante el ataque 187
dinámico, donde se señala la fase de clinker de cemento;
(b) Análisis de EDS de la fase clinker de cemento.
- Figura 6.44 Gráfica de comparación de los valores promedio del V modulo a 188
temperatura ambiente de las formulaciones estudiadas en el
presente trabajo.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Gracias a un desarrollo altamente satisfactorio de la industria cementera en nuestro país, hoy en día, podemos decir que es una de las mejores industrias a nivel mundial.

Para haber obtenido esta posición a nivel mundial, la industria cementera del país ha requerido la implementación de nuevas técnicas de proceso, mismas que aplicadas tienen como objetivo primordial la obtención de productos de alta calidad a bajo costo, estas condiciones la hacen más competitiva frente a otras que buscan ganar demanda en el mercado.

Ya que la industria del cemento no está exenta de requerir nuevas tecnologías, es evidente que tiene la necesidad de obtener un mejor desempeño de los materiales refractarios con los que esta industria trabaja. Es entonces para la industria refractaria un verdadero reto desarrollar nuevos materiales refractarios de alta calidad y con propiedades acordes a los requerimientos físicos, químicos y mecánicos que su actividad industrial le demanden.

En la actualidad, los ladrillos refractarios utilizados en el revestimiento de los hornos rotatorios para la fabricación de clinker para cemento se encuentran expuestos a condiciones de operación más agresivas, debido principalmente a las nuevas materias

primas y los nuevos combustibles alternos utilizados, así como también a las condiciones presentes dentro del horno rotatorio para cemento.

Este entorno de nuevas realidades económicas y tecnológicas que vive el mundo y consecuentemente la industria cementera del país, que ha sabiendas de que el uso de materias primas y combustibles más severos afecta drásticamente la vida útil de los refractarios actualmente utilizados en las zonas de alta temperatura de los hornos rotatorios para la obtención de clinker de cemento, nos hemos enfocado al desarrollo de nuevas alternativas refractarias con el propósito de incrementar la vida útil de los revestimientos y a su vez, disminuir los tiempos de paro causados por fallas del refractario, consiguiéndose como meta final aumentar la productividad acompañada con ahorros económicos sustanciales.

Bartha⁽¹⁾ en sus estudios realizados, concluyo que los ladrillos de magnesia-circonato de calcio son caracterizados por una alta resistencia mecánica y una excelente resistencia a la corrosión en contra de álcalis, óxidos de tierras alcalinas y escorias básicas, esto debido a la formación del enlace elástico directo entre el MgO y CaZrO₃.

Kozuka. H.⁽²⁻³⁾ fue uno de los precursores en el estudio del comportamiento de los materiales MgO-CaZrO₃ como refractarios en los hornos rotatorios para cemento. Los análisis post-mortem presentados en sus estudios prueban que el ladrillo muestra una superior resistencia a la corrosión y adherencia de costra, pero se desconcha fácilmente en áreas de altos esfuerzos.

Rodríguez E.A.⁽⁴⁾; Contreras. J.E.^(5,6); Castillo. G.A. y Hernández. J.M.⁽⁷⁾ demostraron la factibilidad del uso de combinaciones refractarias con base magnesia-circonato de calcio (MgO-CaZrO₃) a escala laboratorio. Se llevaron a cabo estudios microestructurales de estabilidad química en presencia de clinker de cemento y se monitoreo la estabilidad física y térmica de cada una de las combinaciones estudiadas. Esto resultó en una línea de investigación atractiva para el posterior desarrollo de ladrillos refractarios a escala industrial, ya que estas combinaciones refractarias poseen

características muy interesantes como excelente resistencia a la corrosión en contra de las fases de clinker, buena adherencia de costra y buena estabilidad química y térmica.

Serena S., Sainz. M A., Caballero. A.⁽⁸⁾, estudiaron el comportamiento de corrosión de la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 por clinker de cemento Portland. El comportamiento de corrosión de la matriz refractaria ha sido discutida en términos del diagrama de fases $\text{MgO-CaZrO}_3\text{-C}_3\text{S-C}_2\text{S}$. La matriz refractaria estudiada presenta una capa de clinker con buena adherencia que podrá prevenir la corrosión del ladrillo refractario en las condiciones de trabajo, mejorando la resistencia a la corrosión.

El presente estudio surge de la idea de desarrollar ladrillos refractarios industriales de base MgO-CaZrO_3 adicionándoles pequeñas cantidades de espinela magnesia-alúmina, con el objetivo de hacer factible el mejoramiento de las propiedades de dicha mezcla refractaria.

Objetivo e Hipótesis

Los objetivos son: (1) Desarrollar a escala industrial ladrillos refractarios base MgO-CaZrO_3 utilizando a la espinela magnesia-alúmina como liga cerámica. (2) Evaluar la influencia de la espinela en las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de la mezcla refractaria magnesia-circonato de calcio.

La hipótesis planteada en el presente estudio tiene su fundamento en que la fase refractaria espinela magnesia-alúmina contribuirá de manera positiva en la sinterización de las fases magnesia-circonato de calcio (MgO-CaZrO_3), impartiendo un mejoramiento microestructural tanto en la elasticidad como en la rigidez de la matriz refractaria, lo cual resultará en un enlace fuerte entre partículas, impactando favorablemente la resistencia a la compresión en frío, modulo de ruptura en frío y caliente con una adherencia de costra de clinker de cemento superior a los ladrillos convencionales de magnesia-espinela.

Capítulo II

PROCESO MODERNO DE FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS

2.1. Introducción

Hoy por hoy, los refractarios están relacionados con casi todos los procesos industriales en donde se trabaja con altas temperaturas. Estos productos deben soportar la temperatura de trabajo, así como las condiciones de operación presentes en el horno: atmósfera, cambios bruscos de temperatura, corrosión sólida, líquida y gaseosa, etc.

No obstante, al variado y gran número de refractarios que hasta hoy en día han sido manufacturados para uso industrial, se debe tener en claro, que solamente pocos elementos químicos, tienen la virtud de formar compuestos refractarios y que a su vez, estén disponibles en cantidades suficientes para ser económicamente viables en uso. Estos elementos químicos provienen esencialmente de minerales y rocas. Los principales compuestos refractarios obtenidos de estos materiales son los óxidos de aluminio, calcio, cromo, silicio, magnesio y zirconio. Estos óxidos que representan fundamentalmente la materia prima refractaria pueden ser usados ya sea individualmente o en una serie de combinaciones entre ellos para el desarrollo de nuevos productos refractarios⁽⁹⁾.

Puesto que las características de la materia prima, tienen el principal efecto en las propiedades finales de un producto refractario; principal se convierte el hecho, que

primeramente para que un material refractario sea más adecuado, para una operación definida dentro de un proceso industrial, es primordial tomar en cuenta la afinidad de la materia prima refractaria con la temperatura de trabajo del horno, la velocidad de cambio de la temperatura, la carga aplicada durante los calentamientos y las reacciones químicas que se producen.

Aunado a las características de la materia prima, la subsecuente modificación de la misma durante el proceso de fabricación, define las propiedades finales de un producto refractario.

Las características de un material son aquellos parámetros que especifican los aspectos físicos y químicos de su composición y estructura. La composición denota la proporción química y física de los diferentes constituyentes. La estructura se refiere, a la distribución del espacio, orientación y asociación de estos constituyentes⁽¹⁰⁾.

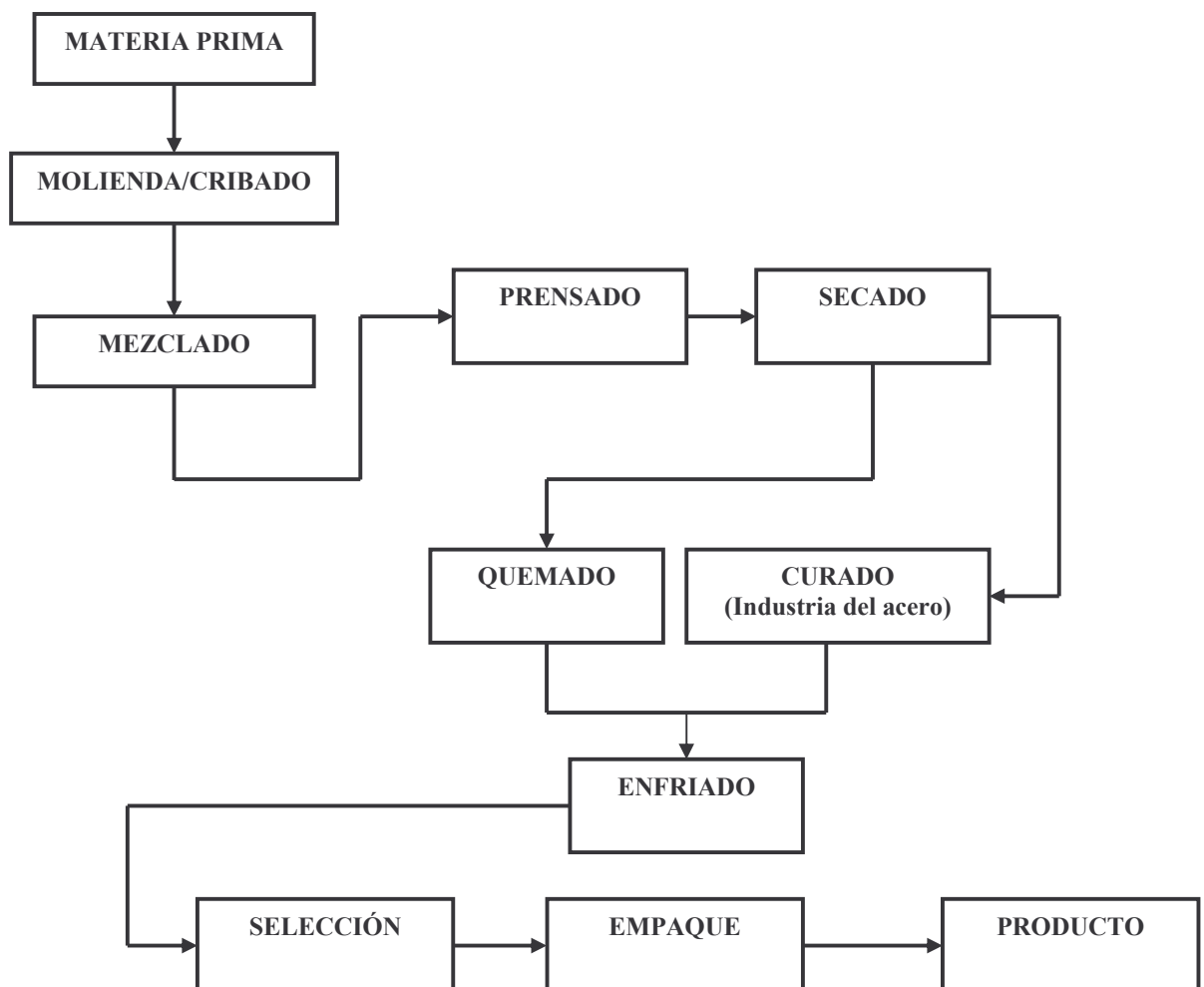
Las propiedades de un material son sus respuestas al cambio físico o químico en el ambiente o entorno que se desempeñan.

Después del estudio y elección de la materia prima, como es bien sabido, el proceso por el cual un material es obtenido, proporciona y actúa como factor decisivo en la definición de las características y propiedades deseadas en un producto final. En la industria cerámica la existencia y uso de diferentes métodos de procesamiento, responde a la búsqueda de propiedades finales que son demandadas para alcanzar el buen desempeño del material cerámico en cualquier área industrial donde sea requerido.

Actualmente, el procesamiento de materiales cerámicos, donde se engloba a los refractarios, se fundamenta básicamente en la tecnología de polvos y electrofusión.

Industrialmente, para que el proceso de fabricación de refractarios se efectúe de manera satisfactoria, es necesario incorporar desde el punto de vista general las siguientes operaciones físicas y conversiones químicas: materia prima,

molienda/cribado, mezclado, prensado, secado/quemado, enfriado/selección y empacado; por lo cual, como resultado obtenemos que debe haber un control riguroso en cada una de las operaciones anteriormente enlistadas (ver esquema 2.1). Habitualmente, la propiedad más importante que es buscada y debe producirse es la alta densidad en masa, la cual afecta a muchas de las otras propiedades importantes en un refractario, como la resistencia mecánica, la estabilidad volumétrica, la resistencia a la penetración y al astillado, entre otros; aunque a menudo siendo una excepción los refractarios aislantes en donde es requerida una estructura porosa, lo que es traducido a una baja densidad.



Esquema 2.1. Proceso Moderno de fabricación de refractarios. Nótese que todas las operaciones que engloban a este proceso están estrechamente inter-relacionadas una con otra, por eso debe existir un control riguroso en cada una de estas operaciones⁽¹¹⁾.

2.2. Materia prima para refractarios

Como se dijo anteriormente, sólo relativamente pocos elementos químicos, cuyos compuestos poseen un elevado punto de fusión se encuentran en la corteza terrestre en la suficiente abundancia para su utilización como refractarios densos. Estos elementos son: silicio, aluminio, magnesio, calcio, cromo, circonio y carbono. Los compuestos de estos elementos, especialmente los óxidos constituyen esencialmente los materiales refractarios. Afortunadamente, muchos de ellos se encuentran en depósitos de suficiente pureza y ello facilita su utilización directa. En muy pocos casos los materiales para refractarios se obtienen por tratamiento químico y entre ellos destacan la obtención de magnesia del agua de mar y la alúmina a partir de la bauxita. Por su parte, los minerales de circonio necesitan extraerse de los yacimientos naturales. El carbono se obtiene del carbón natural (de piedra, etc.), de los aceites naturales (petróleo) o se encuentra como grafito en estado natural⁽⁹⁾.

Históricamente, las bases sentadas por los estudios desarrollados en el área de cerámicos han clasificado a los materiales refractarios dentro de tres grupos: refractarios ácidos, básicos y neutros⁽¹²⁾.

- Refractarios ácidos: Estos contienen cantidades substanciales de SiO_2 , el cual reaccionará con los refractarios básicos, escorias y fundentes a altas temperaturas. Ejemplo, refractarios de SiO_2 , en base alúmina, alta alúmina y arcilla.
- Refractarios básicos: Estos están compuestos esencialmente de calcia (CaO), magnesia (MgO) y ambos pueden reaccionar con refractarios ácidos, escorias y ácidos a altas temperaturas. Ejemplo incluyen MgO (periclasa o magnesia), doloma (CaO.MgO) y cromita (Cr_2O_3). La circonia (ZrO_2) y la forsterita (2MgO.SiO_2) pueden ser incluso incluidos en este grupo.

- Refractarios neutros: Estos refractarios no son ácidos ni básicos e incluyen refractarios como carbono y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), los cuales son resistentes al ataque de materiales ácidos, básicos, escorias y fundentes a altas temperaturas.

Debido a que este capítulo será enfocado esencialmente al proceso de fabricación de refractarios básicos, es conveniente y oportuno hacer una mención general de los principales refractarios básicos producidos en la actualidad.

- Refractarios de magnesia basados en el mineral periclasa (MgO); estos son usualmente llamados por la industria refractaria como magnesita (por el mineral magnesita MgCO_3).
- Refractarios dolomíticos producidos del mineral $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$.
- Refractarios magnesia-espinel (MgAl_2O_4).
- Refractarios basados en magnesia cromo.

Como resultado a las consideraciones ambientales referentes a los cromos hexavalentes y regulaciones en el control de desechos refractarios con contenido de cromo, han provocado un dramático cambio hacia el uso de alternativas libres de cromo y por lo tanto, quedando estos refractarios básicos en desuso.

Los ladrillos exentos de cromo producidos hoy en día están basados en la doloma y la magnesia.

Los refractarios en base magnesia tienen como componente predominante el óxido de magnesia (MgO). El alto punto de fusión (2800°C), la compatibilidad química con las fases básicas y una carencia completa de transiciones polimórficas, además de una excelente resistencia a álcalis, fundentes de alta cal y de no sufrir de oxidación, ni ser tóxico, han hecho al MgO un refractario extensamente utilizado. Sin embargo, en el

pasado los refractarios de magnesita han encontrado aplicaciones limitadas debido a su pobre comportamiento termo-mecánico, lo cual condujo a la industria refractaria al estudio y desarrollo posterior de estos ladrillos para mejorar su comportamiento termo-mecánico mediante la adición de aditivos, sobresaliendo entre otros la adición del espinel sintético (MgAl_2O_4) y/o la adición de alúmina para formar espinel “in.Situ”, adición de circonia (ZrO_2), hematita (Fe_2O_3) y forsterita ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$)⁽⁴⁾. En recientes años la adición del circonato de calcio (CaZrO_3), hercinita (FeAl_2O_4) y galaxita (MnAl_2O_4) se ha vuelto una práctica común en la industria refractaria para el desarrollo de nuevos productos básicos con propiedades mejoradas.

Los refractarios de doloma, han sido usados extensamente en todo el mundo por los últimos 40 años en las zonas de sinterización de los hornos rotatorios para la producción de clinker de cemento. Debido a su composición química de $\text{CaO}.\text{MgO}$ y sus destacadas características de excelente formación y retención de costra, así como resistencia a la corrosión por clinker, sumado a su bajo costo, han hecho a estos refractarios básicos los más extensamente usados en esta zona del horno⁽¹³⁾. Si bien estos refractarios poseen características sobresalientes para su uso en los hornos rotatorio para cemento, su evidente limitación al choque térmico cuando entran en operaciones inestables, donde los paros de los hornos son frecuentes y el riesgo del incremento de volumen está latente, lo cual provocaría la eventual destrucción del refractario a causa del alto potencial de hidratación del ladrillo ha promovido que la industria refractaria conduzca investigaciones para el progreso y mejoramiento de los refractarios en base doloma. Esto se ha conseguido mediante la adición de circonia (ZrO_2), lo cual se ha traducido en refractarios con una palpable mejoría de la resistencia al choque térmico y al comportamiento termo-elástico.

Otro avance tecnológico conseguido en los refractarios en base doloma fue hecho mediante el reemplazo de una porción de dolomita por magnesita mientras se retiene el beneficio de la adición de circonia.

2.2.1. Control de calidad de las materias primas

Los refractarios son raramente materiales puros de una sola fase, tienen una microestructura que contienen varias fases. Estos materiales son manufacturados en cantidades masivas y tamaños superiores que la gran mayoría de los cerámicos ingenieriles. En el pasado, no había sido ni comercialmente viable como tecnológicamente necesario el uso de materia prima de alta pureza, sin embargo en el presente, el uso de óxidos sintéticos químicamente procesados o de óxidos de alta pureza, ha incrementado en respuesta a los exigentes requerimientos como altas temperaturas de servicio y ataques químicos presentes en muchas aplicaciones con las cuales tienen que lidiar los nuevos refractarios, por lo cual se ha hecho necesario el control de la pureza de las materias primas, para el posterior desarrollo de refractarios adecuados para aplicaciones especiales y con fines específicos.

En la figura 2.1a, se tiene la microestructura idealizada de un típico cerámico ingenieril. La microestructura nos muestra que tiene un tamaño de grano fino con porosidad ocasional y una fase en los límites de grano tipo vítrea obtenida del proceso de solidificación de una fase líquida formada durante la densificación. En la figura 2.1b, aparece la microestructura de un refractario, en ella se aprecia la existencia tanto de granos refractarios grandes como agregados de partículas finas unidas entre sí por una fase de enlace o matriz. El polvo puede no estar tan puro como aquellos usados en la manufactura de cerámicos ingenieriles y tiene una extensa distribución de grano que permite a las partículas más pequeñas de submicrones entrar a los espacios que se encuentran entre las partículas grandes (de hasta algunos mm)⁽¹²⁾.

La diferencia entre un cerámico ingenieril y un refractario es que éstos últimos tienen un tamaño de grano superior al cerámico y mayor porosidad.

Otras características de la materia prima que juegan un importante rol en el desarrollo de un refractario adecuado es el control de calidad de la densidad de grano y la humedad de la materia prima.

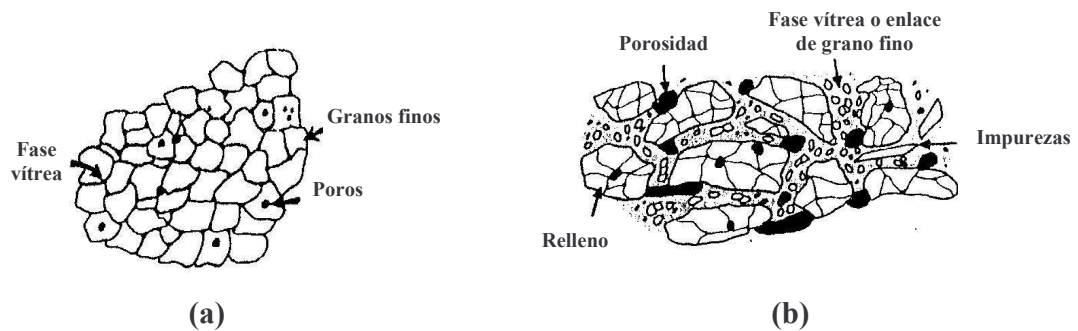


Figura 2.1. (a) Microestructura de un típico cerámico denso, (b) Diagrama esquemático de una microestructura refractaria hecha de granos de un extenso rango de tamaño⁽¹²⁾.

2.3. Molienda

2.3.1. Introducción

El proceso combinado de triturado y molienda es extensamente usado en el procesamiento de materiales cerámicos para reducir el tamaño de partículas, para dispersar aglomerados y agregados, para reducir el tamaño de partícula máximo, para incrementar el contenido coloidal y modificar la forma de la partícula. Este es un muy importante proceso, el cual puede tener un tremendo impacto en el comportamiento reológico, comportamiento en el sinterizado y la obtención y definición microestructural del producto final⁽¹⁰⁾.

Para la industria refractaria el propósito general y primario de un sistema de molienda es producir granos a una específica distribución de tamaño de partícula, aunque debemos de tener presente que las características físicas y químicas de los granos están en constante cambios mediante este proceso⁽¹²⁾.

Por medio de una distribución ordenada de partículas con los tamaños y proporciones adecuadas de cada una, es posible obtener una densidad de empaquetamiento máxima que influirá satisfactoriamente en las propiedades del producto final tales como la densidad, porosidad, resistencia mecánica, desarrollo de la microestructura, entre otras;

además de permitirnos optimizar el uso de partículas finas así disminuyendo la generación de polvo durante su manufactura, almacenamiento y manejo como producto terminado⁽¹⁴⁾.

2.3.2. Fundamentos básicos de la distribución del tamaño de partícula

Tomando en cuenta, que una alta densidad en verde en materiales cerámicos es deseada ya que usualmente, permite que se obtenga una alta densidad de sinterizado y mayor resistencia mecánica, generalmente el uso de una distribución de tamaño de partículas ha permitido que estas densidades sean alcanzadas, esta acción se podría describir en su forma más elemental como un proceso en el cual las partículas de tamaño más fino, llenan los espacios existentes entre las partículas más gruesas. Un simple tamizado o técnica de control de segregación como sedimentación pueden ser usados para separar varias fracciones de tamaño de partículas⁽¹²⁾.

Un empaquetamiento óptimo de partículas de un solo tamaño dejará un 30% de porosidad. Agregando un segundo tamaño de partículas, los espacios grandes existentes entre las partículas de un solo tamaño se reducen a un 26%, mientras que el adicionar un tercer tamaño de partícula más fino puede reducir el volumen de porosidad a 23% (ver figura 2.2). Por lo tanto, un rango de tamaño de partículas es requerido para lograr un máximo de densidad en un cuerpo verde⁽¹²⁾.

La porosidad de un cerámico en verde es generalmente alrededor de 35-50% en volumen. Una baja porosidad en el componente en verde, usualmente se transfiere a baja porosidad en el sinterizado obteniendo un cerámico final sin vacíos, los cuales limitarían la resistencia, por lo cual se mejora significativamente la propiedad de resistencia⁽¹²⁾.

POROSIDAD

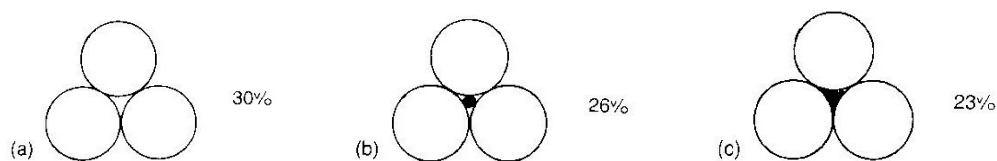


Figura 2.2. (a) El empaquetamiento de partículas de un solo tamaño muestra un 30% de porosidad, (b) mientras que la adición de partículas pequeñas las cuales se acomodarán en los intersticios reduce esta porosidad a un 26%, (c) y el adicionar partículas aún más pequeñas dentro de los espacios restantes reducen la porosidad a un 23%⁽¹²⁾.

Otro factor importante durante la molienda son las características geométricas del sistema de partículas, las cuales tienen un impacto significativo en el arreglo de partículas y la densidad de empaquetamiento, tamaño y forma de los poros, resistencia a la permeabilidad por un fluido, flujo de bulto y comportamiento de deformación, así como comportamiento del secado y el desarrollo microestructural durante el quemado (sinterizado)⁽¹⁵⁾.

Un control cuidadoso de la distribución del tamaño de partículas es necesario cuando se mezclan polvos para la producción de refractarios. Las fracciones del tamaño de partículas pueden ser definidas en general como gruesas (> 1.2 mm), intermedios (0.05-1.2 mm) y finas (< 0.05 mm, que pasen por la malla 325, la cual es la más pequeña comercialmente hablando). La proporción correcta para cada fracción es incorporada para dar las propiedades deseadas. Por ejemplo, si se requiere formar un cuerpo denso, suficientes finos deben de ser adicionados para llenar los espacios entre las fracciones más gruesas y dar un buen empaquetamiento. Una mezcla típica para conseguir esto será 60% gruesos, 10% intermedios y 30% finos⁽¹²⁾.

Muchos diferentes arreglos de distribución de tamaño de partícula son posibles, pero para fines prácticos pueden ser clasificados en tres diferentes grupos⁽¹⁴⁾: distribución continua, discontinua y desordenada.

2.3.3. Generalidades del proceso de molienda

La reducción del tamaño de partícula en la industria refractaria, es requerida para el subsecuente tamizado y clasificación de la materia prima, así de esta manera lograr la obtención de la distribución del tamaño de partícula deseada. Prácticamente, toda la materia refractaria debe ser triturada antes de que se someta a la etapa del formado de los ladrillos refractarios. Dependiendo del tamaño y forma de las materias primas, se utilizan diferentes tipos de equipos para reducir el tamaño del material.

La reducción del tamaño de partículas generalmente se divide en 2 etapas. La primera etapa consiste en la molienda gruesa y se utilizan trituradoras de mandíbulas, trituradoras rotatorias, equipos de triturados tipo rodillo y jaula. En la segunda etapa se utilizan molinos giratorios para generar partículas más pequeñas. Para poder producir el polvo fino, se emplean molinos de bolas para reducir aún más el tamaño de partículas⁽¹⁶⁾.

El molino de bolas es uno de los más extensamente usados para moler muy fino (- 325 mallas), éste consiste en cargar las partículas a ser granuladas en un contenedor cilíndrico cerrado con un medio para moler (bolas, pequeños cilindros o barras) y después, se rota el cilindro horizontalmente sobre su eje como consecuencia el medio para moler cae en cascada. Las partículas cerámicas se mueven entre el medio para moler y la pared del molino, las partículas más grandes son efectivamente quebradas en partículas sucesivamente más pequeñas⁽¹⁵⁾. Para producciones en gran escala, debe escogerse el tipo de molinos de bolas continuo. Mediante este tipo de molino puede obtenerse una producción de varias toneladas por hora de un material de por debajo de 325 mallas de tamaño.

2.3.4. Tamizado

Normalmente, es necesario tamizar los materiales que se han triturado para que el material cuyo tamaño sea requerido para el proceso de formado de los ladrillos

refractarios (prensado), puede ser separado de los granos más gruesos, los que a su vez serán reenviados a los trituradores. Esto se hace por medio de un equipo de vibración de tamices múltiples. Dependiendo del sistema, se pueden obtener hasta cinco diferentes fracciones con estos equipos. La mayor parte de las veces, el proceso de clasificación (tamizado) se divide en dos etapas. La primera etapa se dedica a separar las partículas gruesas de las que pueden irse directamente al sistema de clasificación. Estas partículas gruesas que se separan en esta etapa se regresan al molino para procesarse de nuevo. Las partículas más finas que pasan por esta clasificación primaria se van directamente al sistema de clasificación para separarse y almacenarse en los silos o tolvas apropiadas, de acuerdo con el diseño de la mezcla. Los tamices que se utilizan para clasificar el material van desde la criba 3 hasta la 48 ó 65, ya que el proceso es en seco⁽¹⁶⁾.

Este tipo de tamiz vibratorio es muy común, su funcionamiento está producido por un sistema de poleas y pesas. A menudo se superpone una serie de cedazos de diferentes pasos de malla para clasificar el producto en diversos tamaños. Se utilizan cedazos cerrados cuando debe trabajarse con materiales polvorientos. Para tamizar materiales por debajo de la malla 60, se ha comprobado que es conveniente utilizar separadores de aire en vez de cedazos, siendo actualmente bastante fácil construir aparatos que proporcionen una buena clasificación de materiales de tamaño igual e inferior de malla 200⁽⁹⁾.

2.3.5. Control de calidad en el proceso de molienda para ladrillos refractarios básicos

MOLIENDA GRUESA

En la figura 2.3, se observa el proceso de molienda grueso idealizado. Generalmente, el tamaño de partícula original que abastece a la tolva de alimentación es de 1 – 1 ½ de pulgada. Mediante un reóstato que controla la compuerta de alimentación se ajusta la velocidad con que se alimenta la carga hacia la banda transportadora para obtener el tamaño de partícula requerido. En puntos estratégicos como tolva, molino, elevador de

cangilones y tamizado, deben de existir colectores de polvo. Una vez que pasa la materia prima por la banda, ésta empieza a ser alimentada hacia el molino, aquí se debe de verificar las condiciones del molino ya que puede haber contaminación por desgaste de los martillos o medio de molienda. Después de salir del molino, la materia prima es conducida a un elevador de cangilones. Enseguida, la materia prima pasa a un equipo de vibraciones de tamices múltiples donde el grano es clasificado. La tensión en las mallas es muy importante, si las tienen muy tensionadas se corre el riesgo de romperse, si no están muy tensionadas pasa poco material. El “shutte” o salida para alimentar a los silos de alimentación debe ser adecuado, si está cerrado no pasa material o si esta muy abierto se atasca o hay fugas de material. Como último paso hay que verificar que coincidan cada una de las tolvas o silos con el número de malla para su depósito⁽¹¹⁾.

El control de la calidad siempre debe estar presente en la molienda gruesa, las características de la materia prima como granulometría del grano inicial, granulometría del producto del proceso, densidad del grano y humedad del grano, deben ser cuidadosamente controladas ya que afectan de manera directa a los siguientes pasos de la fabricación de los ladrillos⁽¹¹⁾.

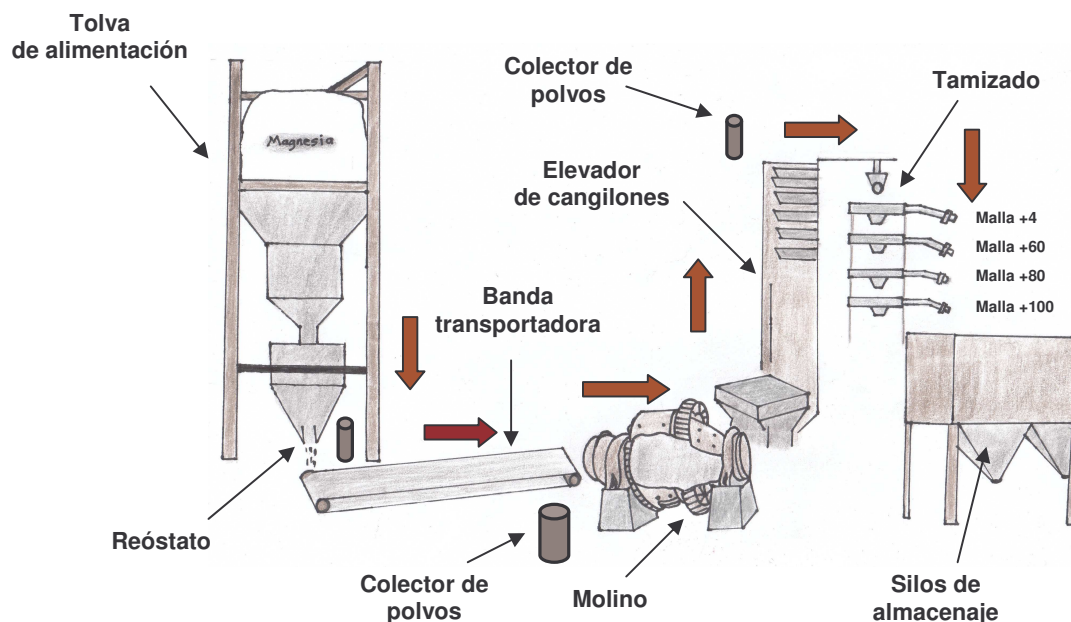


Figura 2.3. (a) Proceso de molienda gruesa idealizado⁽¹¹⁾.

MOLIENDA FINA

En la etapa de la molienda fina, la tolva que alimenta al molino de bolas y que contiene los granos con tamaños de malla +40 ó +60 es el tamaño de tamiz más comúnmente usado para obtener un tamaño de partícula de malla -325. La alimentación de la tolva al molino de bolas, se debe de llevar a cabo poco a poco porque si no se realiza de esta forma, el tamaño de partículas de +40/+60 se reducirá solo a +100.

Para calcular la cantidad de bolas que se usa en el molino, es con respecto a la velocidad de rotación y tamaño y diámetro del molino. La velocidad del molino modifica la finura de los granos, a menor velocidad más finos y a mayor velocidad menos finos⁽¹¹⁾.

2.3.6. Influencia de la molienda en el proceso de fabricación de ladrillos refractarios

Influencia de molienda gruesa⁽¹¹⁾

- Mezclado: problemas de aglutinado cuando las partículas son muy gruesas.
- Prensado: despostillamiento, densidad en verde falsa.
- Quemado: el ladrillo sale muy bofo o muy pesado. Se generan defectos físicos (grietas), un grano muy grueso se revienta y forma grietas, grano grueso hidratado genera pequeñas bolas que a su vez generan escamas y esto se ve más frecuentemente en la dolomita que en el óxido de magnesio. Aparecen los centros débiles.

Influencia de molienda fina⁽¹¹⁾

- Mezclado: si aglutina pero se desmorona, esto sucede porque era muy fina la partícula.
- Prensado: cuando es una molienda demasiado fina se crean plastas o islas de alta densidad. También se generan grietas muy débiles o finas cuando la partícula es muy fina.
- Quemado: se generan escamas en el refractario o grietas débiles, esto provoca que se abra o desmorone fácilmente.

2.4. Clasificación por lote y mezclado

2.4.1. Introducción

La clasificación por lote puede ser en la forma de material granulado, polvo, un líquido, una solución química o una emulsión. El proceso de clasificación por lote se lleva a cabo de acuerdo con la forma específica que se va a fabricar. Se utiliza un carro pesador para coleccionar todos los materiales que se requieren en las proporciones adecuadas. Dependiendo del equipo mezclador y de las técnicas de mezclado, se puede formar un lote completo en una sola operación o en más de un paso. Generalmente, se añaden los aditivos a mano ya que sólo se utilizan pequeñas cantidades de estos materiales⁽¹⁰⁾.

El mezclado es el proceso mediante el cual se combina, distribuye, dispersa y entremezcla el lote del material el cual difiere en forma química y física; por lo que tenemos que el mezclado, es usado para mejorar la uniformidad química y física de la mezcla.

El mezclado debe de ser bien controlado para mojar bien las partículas, dispersar aditivos y producir un lote homogéneo de consistencia apropiada. Una mezcla

inapropiada o la no obtención de una réplica de lote o mezcla, es comúnmente la principal causa de defectos microscópicos en el sinterizado de cerámicos⁽¹⁰⁾.

Durante el mezclado, la escala mínima de segregación y no homogeneidad es obtenida sólo cuando los aditivos aglomerados y viscosos son bien dispersos. La tecnología del mezclado, es usada para reducir la escala de segregación de los componentes y reducir la escala de no homogeneidad en la mezcla⁽¹⁰⁾.

Los tipos de mezclado que realiza la industria refractaria son para la fabricación de ladrillos y especialidades (morteros, cementos, apisonables).

El mezclado para la fabricación de ladrillos se puede llevar a cabo en dos tipos de mezcladoras: de tina y pantalonera. La mezcladora de tina en la cual se puede mezclar cargas de 500-2000 kilogramos y la mezcladora tipo pantalonera la cual se usa en los ladrillos aislantes, para cementos, morteros, fibras y apisonables; no se utiliza para refractarios de la industria cementera ni siderúrgica ya que es muy inestable⁽¹¹⁾.

Para el mezclado en la fabricación de ladrillos refractarios, se emplean la materia prima proveniente de la molienda (ya con un diseño específico de la distribución del tamaño de la partícula seleccionado) y aditivos. El uso de estos aditivos tienen funciones específicas que van desde la lubricación (en el prensado) hasta el mejoramiento de propiedades de los ladrillos refractarios. Los aditivos pueden ser tanto sólidos como líquidos⁽¹¹⁾.

Como ejemplos de aditivos sólidos están el ácido esteárico, bentonita, sal de fósforo, carbón, aluminio, circonio, cromo, natrasol, circonato de calcio, espinelas, arcillas, etc.

El alcohol isopropílico, alcohol etílico, alcohol metílico, combustóleo, cera (líquida 35 y 45 °C), cera con aceite de soya, dextrina líquida, agua, etc; son un claro ejemplo de aditivos líquidos⁽¹¹⁾.

2.4.2. Selección de aditivos

Los sistemas de mezclado usados para preparar polvos granulados para el prensado, requieren el empleo de aditivos de los cuales los más comúnmente utilizados son ligantes, plastificantes, lubricantes y ayudantes para el compactado. El ligante provee lubricación durante el prensado y da al cuerpo prensado una resistencia adecuada para el manejo posterior, inspección y maquinado en verde. El plastificante modifica al ligante haciéndolo más flexible. El lubricante reduce la fricción interparticular y la fricción de las paredes del dado. El ayudante para el compactado (el cual esencialmente es un lubricante) reduce la fricción interparticular^(10,15).

El efecto combinado de estos aditivos es⁽¹⁵⁾: (a) Permitir a las partículas deslizarse entre sí para acomodarse en el empaquetamiento más estrecho posible, (b) Minimizar la fricción y permitir a todas las regiones del cuerpo compactado recibir una presión equivalente.

2.4.3 Proceso de mezclado en tina para ladrillos refractarios básicos

En la figura 2.4 tenemos el mezclado en tina, el principio de funcionamiento es sencillo, ésta consta de un rotor, aspas con paletas y medios de entrada para la alimentación del grano aditivos sólidos y aditivos líquidos. El rotor se encuentra más abajo que las aspas y trabaja constantemente, tiene la capacidad de mover hasta 2 toneladas y se utiliza para homogenizar finos. Es de alta velocidad 3500 r.p.m.⁽¹¹⁾.

Las aspas son de acero rígido inoxidable las cuales soportan el desgaste, éstas se mueven de forma discontinua. La altura de las aspas a la base de la mezcladora debe ser lo suficiente para poder mezclar (homogenizar la mezcla) y no tan abajo, para que no quiebre el grano o lo maltrate. Las paletas de las aspas deben de estar inclinadas para una mezcla con finos y rectas para mezclas con gruesos⁽¹¹⁾

El aditivo sólido se agrega al lado contrario del rotor sin tocar las paletas o las paredes de la tina y los aditivos líquidos son adicionados por arriba⁽¹¹⁾.

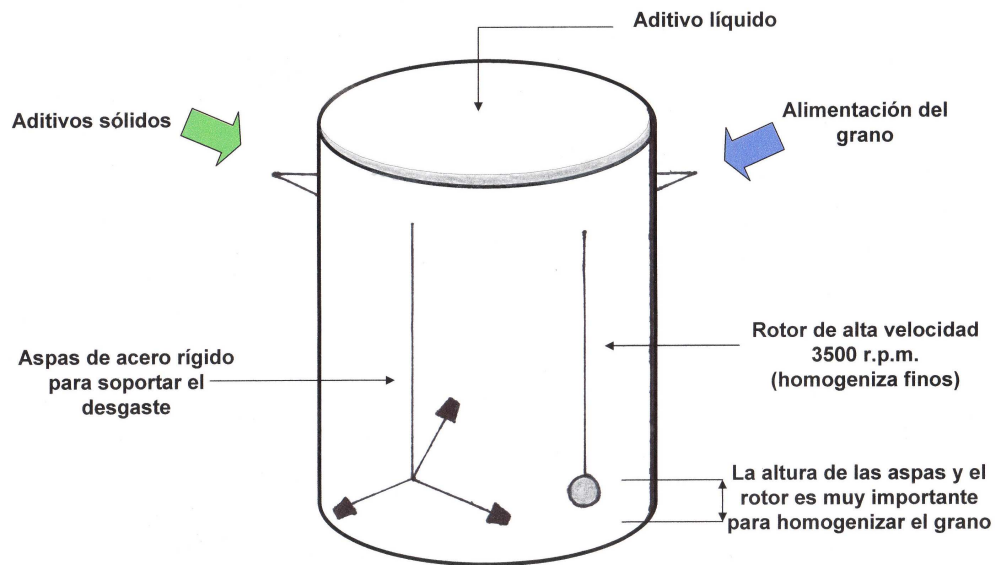


Figura 2.4. El mezclado en tina⁽¹¹⁾.

Mezcla refractaria básica a base de dolomita⁽¹¹⁾:

- La homogenización del grano se realiza en un lapso de 3 a 5 minutos.
- Los aditivos sólidos se mezclan en el minuto uno o dos de este proceso, pero sin tardarse más de un minuto la alimentación del mismo. Si hay dos o más aditivos se mezclan previamente y después son agregados a la mezcla tal como se explicó con anterioridad.
- Los aditivos líquidos se agregan lentamente, despacio y con la mezcladora girando ya que si no se lleva a cabo de esta manera se generan bolas en la mezcla.
- El tiempo del mezclado de la dolomita es de 8-10 minutos.

Mezcla refractaria básica a base de MgO⁽¹¹⁾:

- Se mezcla parte del grano fino y parte del grano grueso y aditivos sólidos en seco de 3 a 4 minutos.
- Posteriormente, se agrega $\frac{1}{3}$ de los aditivos líquidos y se mezcla de 2 a 3 minutos.
- Finalmente, se agrega el resto del grano grueso, grano fino, aditivos sólidos y al último el restante del aditivo líquido.
- El tiempo total del mezclado es de 10 a 15 minutos.
- La velocidad es de 3000 r.p.m.

Mezcla refractaria a base de MgO-C (magnesita-carbón)⁽¹¹⁾:

- Se mezcla una parte del grano grueso de magnesita por un tiempo de 3 a 4 minutos.
- Enseguida se vierten los aditivos líquidos (alcohol o resina fenólica).
- Posteriormente, es agregado el restante del grano grueso y fino al mismo tiempo que el aditivo sólido (carbón).
- El tiempo total del mezclado es de 10 a 12 minutos.

El porcentaje de aditivos líquidos aproximadamente en las mezclas son:

Dolomita 3-5 % en peso.

Magnesia 2-4 % en peso.

Magnesia-Carbón 1-4 % en peso.

Nota: Este procedimiento de mezclado dado anteriormente es una guía y es lo más frecuentemente usado por la industria refractaria, sin embargo esto varía de acuerdo al tipo de aditivos que se adicionan y/o a la fluidez de la mezcla.

2.4.4. Problemas y sugerencias en el mezclado

Para saber si la mezcla es adecuada, se realiza una prueba que la industria refractaria llama la prueba del mono, la cual consiste en verificar la consistencia de la mezcla, si ésta es adecuada se debe formar una especie de mono con la mezcla, lo que nos indica que la mezcla no se encuentra ni muy húmeda ni muy seca. Cuando la mezcla no tiene la consistencia adecuada, es decir se encuentra muy líquida (húmeda), se incrementa el tiempo de mezclado a aproximadamente 4 minutos más. Si sigue muy húmeda, se procede a agregar granos intermedios en 1% en peso de la mezcla total y se mezclan unos minutos más. Si tenemos una mezcla polvorienta o seca se agrega 1% total del aditivo líquido de la mezcla, se mezcla de 2 a 3 minutos y finalmente se verifica la consistencia de la mezcla⁽¹¹⁾.

La temperatura del mezclado es muy importante, ya que ésta se encuentra en constante fricción y sube la temperatura. Si la mezcla se calienta se recomienda parar la mezcladora por un tiempo y volver a mezclar. Nunca se recomienda pasar una mezcla caliente al prensado porque se tiene problemas al prensar debido a los aditivos.

No se debe pasar una mezcla vieja al prensado, debido a que se hidrata, se sedimentan los finos por lo tanto, al secarse la mezcla resultaría heterogénea⁽¹¹⁾.

2.4.5. Influencia del mezclado en el proceso de fabricación de ladrillos refractarios

La principal influencia del mezclado en los siguientes pasos de la fabricación de ladrillos refractarios se cita a continuación⁽¹¹⁾:

- Las aristas de los ladrillos refractarios se desmoronan ya que los aditivos no aglomeraron bien.
- Se pueden presentar zonas en el ladrillo de alta y baja densidad en el prensado.
- Centros débiles debido a que la mezcla no es homogénea.

- Se generan agrietados. Esto sucede cuando la mezcla es muy líquida y al expulsar este material líquido en el quemado se generan grietas o en el caso que la mezcla esté muy seca en el prensado el cuerpo compactado se quebrará generando grietas.
- Se generan escamas por el uso en exceso de aditivos.
- Se generan poros.
- Se presentan bolas por el aglutinamiento o apelmazamiento del material fino debido a un mal mezclado.

2.5. El proceso de prensado

2.5.1 Principios generales del formado

El formado transforma el material alimentado en un producto en verde que tiene un tamaño controlado, forma, superficie, una densidad y microestructura en particular⁽¹⁰⁾.

Un cuidadoso control de la densidad y microestructura del cerámico en verde es necesario para obtener un producto final adecuado, porque muchos de los defectos introducidos en el formado no son comúnmente eliminados cuando el producto es posteriormente quemado⁽¹⁰⁾.

El tamaño y la densidad en verde de un producto deben ser controladas para mantener un factor constante de contracción entre el producto formado y el producto quemado⁽¹⁰⁾.

La productividad es extensamente mejorada cuando el cerámico puede ser formado tan cercano como sea posible a la forma final. La facilidad en manufactura, la adaptación a la producción en masa, el capital de inversión requerido y el beneficio de producción figuran de manera importante en la productividad. El formado impacta directamente en la productividad, la calidad final y costo del producto manufacturado⁽¹⁰⁾.

Un material alimentado que tiene una particular consistencia y flujo reológico es requerido para cada proceso de formado. Esto significa que se requiere que el material

en particular y los aditivos sean correctamente seleccionados, proporcionados y mezclados para conseguir una adecuada alimentación y libre de contratiempos⁽¹⁰⁾.

2.5.2. Fundamentos básicos del prensado

El proceso de formado de los ladrillos básicos, se lleva a cabo principalmente mediante el prensado de polvos cerámicos en seco, con la ayuda usualmente de prensas mecánicas o hidráulicas⁽¹⁰⁾.

El prensado, es el proceso simultáneo de compactación y formado de polvo o material granulado confinado en un dado rígido o molde flexible. Para las operaciones de prensado industriales, el polvo alimentado está en la forma de granos de tamaños y deformabilidad controlada⁽¹⁰⁾.

Las etapas en el prensado en seco son: (1) el llenado del dado o molde, (2) compactación y (3) formado y expulsión⁽¹⁰⁾.

Presiones en el rango de 20 a 200 Mpa son comúnmente usadas para el formado de ladrillos, las presiones más altas son usadas para materiales con mayor dureza como lo son los óxidos puros. El uso de altas presiones contribuye a la obtención de ladrillos con alta densidad y con mayor resistencia⁽¹⁰⁾.

Los procedimientos usados para preparar polvos granulados para prensado por esparcido en seco contienen comúnmente un defloculante, ligante, plastificante y algunas veces un lubricante, agente de mojado, un desespumante (los cuales son ejemplos representativos de sistemas orgánicos)⁽¹⁰⁾.

2.5.3. Comportamiento del compactado

En el prensado en seco, la presión producida por el movimiento de los cabezales compacta el polvo granulado transformándolo en una parte cohesiva teniendo una particular forma y microestructura. La velocidad de densificación es alta al principio pero después disminuye rápidamente para presiones cercanas a 5-10 Mpa. La presión inicial es transmitida por medio de los contactos entre los granos. La deformación de los granos ocurre por deslizamiento y reacomodo de las partículas recubiertas por el sistema de ligantes. La deformación de grano reduce la porosidad intergranular e incrementa el número y área de contactos intergranulares. El aire comprimido en los poros migra y parcialmente sale entre el dado y el cabezal. Relativamente poca densificación ocurre arriba o alrededor de los 50 Mpa, pero el desgaste del dado es alto a esta presión cuando se prensan partículas cerámicas con mucha dureza⁽¹⁰⁾.

Como resumen del proceso de compactado tenemos que éste involucra el reacomodo, deformación y posible fractura de partículas. Altas presiones de compactado pueden resultar en altos empaquetamientos de partículas. Para un material dúctil, puede ocurrir una deformación durante el compactado en los puntos de contacto entre partículas. Tanto la presión es incrementada, los números de contacto crecen, las partículas se reacomodan y deslizan resultando en un acercamiento mayor entre ellas, alcanzando una densidad mayor. Consecuentemente, el tamaño de cada contacto se hace mayor ya que el esfuerzo concentrado en los contactos conduce a una deformación plástica. A altas presiones de compactado, el reacomodo cesa y el densificado es totalmente por extensión de contactos. Con la compactación hay una reducción en el tamaño de poros y porosidad. Durante el subsecuente sinterizado, los poros más pequeños son eliminados primeramente, como consecuencia los polvos compactados generalmente exhiben una sensibilidad más rápida al sinterizado y mayor densidad de sinterizado que aquellas obtenidas por un compactado nulo. Más aún, una densidad de compactado mayor, mejora el control sobre la forma y dimensiones finales del producto.

Para partículas frágiles, no hay esencialmente deformación plástica y las partículas se fragmentan en vez de deformarse. Una densificación débil ocurre mediante el reempaquetamiento de partículas.

2.5.4. El prensado en la fabricación de ladrillos refractarios

El proceso de prensado para la fabricación de ladrillo refractarios utiliza prensas, moldes, aditivos, especificaciones de proceso y especificaciones del producto.

El formado de los ladrillos refractarios se pueden llevar a cabo con prensas de golpe, hidráulicas, neumáticas e hidrostáticas.

Las prensas hidráulicas utilizan pistones lubricados con aceite, hacen un solo golpe, lo que las hace ser de un solo proceso. Existen varios tipos las que suben el molde, las que los moldes están abajo y el pistón arriba. Gracias a su gran versatilidad, las prensas hidráulicas son básicamente las prensas más comunes para el formado de ladrillos refractarios básicos (ver figura 2.5).

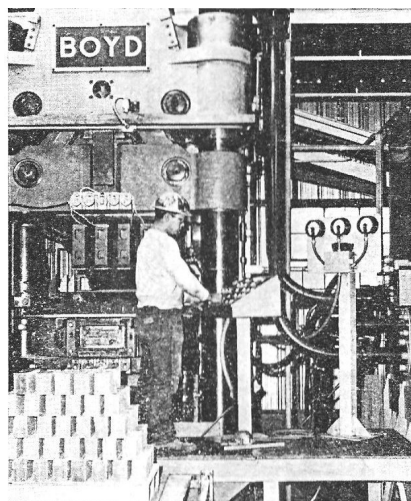


Figura 2.5. (a) Prensa de rótula hidráulica para fabricar ladrillos refractarios (en la figura se ilustra una de las primeras en salir al mercado refractario)⁽⁹⁾.

Los moldes utilizados en el prensado de ladrillos son de acero sólido, como mínimo tienen 6 pulgadas de grueso ó 10 pulgadas, son pesados aproximadamente media tonelada y son maquinados con acabado espejo⁽¹¹⁾.

Para saber cuantas cavidades va a tener el molde depende del tamaño del ladrillo, materia prima a prensar y el tipo de prensa a usar⁽¹¹⁾.

Un factor a tomar en cuenta en el proceso de prensado, es que el prensar parado o acostado hace que la presión cambie (la cara por la cual se va a prensar es muy importante)⁽¹¹⁾.

En la práctica común para el formado de ladrillos refractarios se usan aditivos para el prensado. Las placas usan un aditivo para que no se pegue el material. Alcohol con solvente por ejemplo xileno o compuestos fenólicos, agua con alcohol para evitar que se pegue el material a prensar. Estos son aplicados mediante un nebulizado por aspirado.

La variación de densidad entre el prensado y el quemado es de 1 a 2%. Por ejemplo, densidad requerida del prensado 3.50 g/cm^3 y nos dará una densidad de quemado de 3.30 g/cm^3 .

2.5.5. Control de defectos generados en el prensado

La pieza formada durante el proceso de prensado debe sobrevivir a la expulsión y subsecuente manejo sin ninguna falla, además de estar libre de defectos. Los defectos o problemas más comunes en el prensado en seco son densidades o dimensiones incorrectas, desgaste del dado, grietas, laminación y variaciones en densidad^(10,15).

Los primeros dos son fácilmente de detectar, simplemente con la medición del ladrillo compactado en verde inmediatamente después del prensado. Las densidades o dimensiones impropias son comúnmente asociadas con lotes fuera de especificación y

son por lo tanto, relativamente fáciles de resolver. El desgaste del dado muestra un progresivo cambio en dimensiones. Este deberá ser rutinariamente inspeccionado por control de calidad⁽¹⁵⁾.

El origen de grietas y laminación puede ser más difícil de localizar, la mayoría de éstas son causadas por esfuerzos producidos por diferencias en el expulsado del cuerpo compactado, por un diseño malo del dado, aire atrapado, fricciones con las paredes del dado, desgaste del dado y otras causas⁽¹⁵⁾.

Otro importante problema o defecto que debe ser evitado en el prensado en seco es la densidad no uniforme. La variación de densidad en el cerámico en verde causa pandeo (conocido en la industria refractaria como labio), distorsión o agrietado en el quemado⁽¹⁰⁾.

Un origen de la variación de la densidad del cuerpo en verde es la fricción existente entre el polvo y las paredes del dado, la fricción entre las mismas partículas de polvo⁽¹⁰⁾.

Un segundo origen a la densidad no uniforme es el llenado no uniforme del dado. Polvo que es amontonado o de otra manera no uniformemente acomodado en el dado no reposiciona durante el prensado. La región con mayor cantidad de polvo se compactará a una densidad en verde mayor. En esta región la porosidad disminuye y por consiguiente va a contraerse menos durante el quemado, resultando en una distorsión del cerámico compactado⁽¹⁵⁾.

Un tercer origen de no uniformidad en la densidad en verde es la presencia de aglomerados duros (agrupación de partículas) en el polvo. Los granos duros serán como escudos o capas que envuelven al polvo blando o granos que son expuestos a las presiones máximas de prensado, resultando en agrupaciones de poros que reducen la resistencia⁽¹⁵⁾.

2.6. Acomodado de ladrillos en verde para el quemado

Antes que los ladrillos refractarios pasen al proceso de secado, éstos deben de ser acomodados de cierta forma para que su secado y posterior quemado sea llevado de una manera uniforme.

Las plantas modernas de refractarios, utilizan hoy en día para el proceso de secado y quemado de refractarios el horno túnel. Este consiste en una cámara alargada, que se mantiene a una temperatura determinada, graduada convenientemente de extremo a extremo. La carga transportada en vagonetas, se mueve en forma continua a través de la cámara y encuentra a su paso en todo momento las variaciones de calor deseadas⁽⁹⁾.

La colocación y retirada de los objetos en el horno túnel es simple y en el caso de los ladrillos prensados en seco, la colocación puede llegar a hacerse directamente desde la prensa, eliminando conducciones, vagonetas especiales para secado, etc⁽⁹⁾.

Las vagonetas se mueven a una velocidad de 90 centímetros a 2.40 metros por hora, dependiendo de la longitud del horno y el tipo de ladrillo a quemar; dando así un tiempo total de 50 a 100 horas, sin embargo hay hornos que están funcionando exitosamente a velocidades tan altas como 6 metros por hora y un tiempo total de estancia de 12 horas.

2.7. Principios Fundamentales del secado

Una vez que el cuerpo cerámico ha sido formado mediante el prensado, el exceso de líquido tiene que ser eliminado de la pieza. El secado, es el proceso mediante el cual el líquido es eliminado de un material poroso por medio de su transporte y evaporación a un gas no saturado o a su alrededor o en algunos casos un líquido desecante. Esta es una importante operación antes del proceso de quemado⁽¹⁰⁾.

La evaporación de los líquidos procesados es relativamente de una energía intensa y por lo tanto, el eficiente secado es una importante consideración. El secado debe ser cuidadosamente controlado, porque los esfuerzos producidos por el diferencial de contracción o presión de gas pueden causar defectos en el producto⁽¹⁰⁾.

El secado involucra el transporte de energía dentro del producto; el líquido es transportado a través de los poros a los meniscos, donde la evaporación ocurre y por medio del transporte de vapor a través de los poros. En el sistema de secado, la energía caliente debe ser traída a la superficie del producto y los vapores pueden ser llevados hacia fuera del producto⁽¹⁰⁾.

La contracción ocurre durante el secado cuando el líquido existente entre las partículas es eliminado y la separación interparticular disminuye⁽¹⁰⁾.

Como puntos remarcables tenemos que durante el secado, el calor es transportado hacia el líquido en el cuerpo cerámico y el líquido evaporado es transportado a la atmósfera que lo rodea. La velocidad de secado depende de la temperatura, humedad y la velocidad de flujo de aire seco. La radiación puede ser usada para aumentar el calor de conducción y convección como primera fuente de calentamiento. Después del calentamiento inicial el producto se seca a una velocidad constante durante la cual la contracción comúnmente ocurre. La transición a un decrecimiento en la velocidad de secado ocurre cuando la superficie externa del producto está incompletamente cubierta de líquido. Cuando la velocidad de secado es muy rápida o no es uniforme, el período de velocidad constante es muy corto y el diferencial de contracción puede causar grietas. El pandeo es producido por un secado no uniforme cuando el cuerpo cerámico se contrae y puede deformarse plásticamente⁽¹⁰⁾.

2.7.1. El secado de ladrillos refractarios básicos

Ya que el proceso de formado de ladrillos refractarios es llevado a cabo en estado seco, el exceso de agua no es substancial. El secado de los ladrillos es realizado en secadores a temperatura de 120°C. Los ladrillos permanecen en los secadores por períodos de 12 a 24 horas. El aire caliente usado para el secado es tomado frecuentemente de los hornos donde son quemados los ladrillos⁽¹⁶⁾.

Hoy por hoy, los ladrillos prensados en seco son sometidos a un proceso de secado directo donde hornos modernos (hornos túneles), son equipados con un secador en la primera etapa del horno, por lo cual una operación continua es puesta en marcha para el secado y quemado⁽¹⁶⁾.

2.8. Proceso de quemado

2.8.1. Introducción

Los productos que han sido secados tradicionalmente llamados productos en verde son tratados térmicamente en un horno para desarrollar la microestructura y propiedades deseadas. Este proceso llamado quemado procede en tres etapas: (1) reacción preliminar al sinterizado, la cual incluye el quemado de elementos orgánicos y la eliminación de productos gaseosos de la descomposición y oxidación., (2) sinterizado, (3) enfriado, el cual incluye el templado térmico y químico⁽¹⁰⁾.

Sinterizado, es el término usado para describir la consolidación del producto durante el quemado. La consolidación implica que dentro del producto, las partículas se han unido a un agregado que tiene resistencia. El término sinterizado es comúnmente interpretado para decir que la contracción y la densificación han ocurrido; aunque esto por lo regular sucede algunas veces no se presenta. Productos refractarios aislantes altamente porosos pueden ser de hecho menos densos después que ya han sido sinterizados⁽¹⁰⁾.

2.8.2. Proceso de presinterizado

El sinterizado no comienza por lo regular hasta que la temperatura del producto exceda $1/2$ ó $2/3$ de la temperatura de fusión, la cual es suficiente para causar una significativa difusión atómica para el sinterizado en estado sólido o una significativa difusión y flujo viscoso cuando una fase líquida está presente o es producida por una reacción química⁽¹⁰⁾.

Cambios del material en el calentamiento antes del sinterizado incluirá, secado, la descomposición de adiciones orgánicas la vaporización de químicos combinados con agua de la superficie de las partículas y de fases inorgánicas que contienen agua de cristalización, la pirolisis de materiales orgánicos introducidas en la materia o como contaminantes durante el proceso, cambios en el estado de oxidación de algunos iones de tierra-rara y metales de transición, la descomposición de carbonatos, sulfatos introducidos como aditivos o como constituyentes de la materia prima⁽¹⁰⁾.

En esta etapa los esfuerzos de la presión de gases liberados o la diferencia de expansión térmica de las fases no deberán producir grietas o fracturas a un producto frágil.

En el presinterizado el calentamiento inicial debe eliminar cualquier líquido remanente hasta formar y secar el producto, además de eliminar cualquier humedad absorbida de la atmósfera durante el transporte y puesta del producto a quemar. La absorción de humedad puede ser significativa cuando en un producto caliente (área interna superficial) es eliminada por el secado pero enfriado en aire antes del quemado. La humedad absorbida puede persistir en el producto a una temperatura que no exceda a los 200°C ⁽¹⁰⁾.

2.8.3. Teoría del sinterizado

El sinterizado, es esencialmente la eliminación de poros entre las partículas originales (acompañado de la contracción del material cerámico compactado) combinado con el crecimiento de grano y un enlace fuerte entre las partículas adyacentes. Los siguientes criterios se deben cumplir antes que el sinterizado ocurra⁽¹⁵⁾:

- (1) Un mecanismo de transporte de material debe estar presente.
- (2) Un medio de origen o fuente de energía para activar y mantener este transporte de material debe presentarse.

Los primeros mecanismos de transporte son difusión y flujo viscoso. El calor es la primera fuente de energía debido al contacto entre partícula-partícula y la tensión superficial⁽¹⁵⁾.

Etapas del sinterizado⁽¹⁵⁾:

La etapa inicial involucra el reacomodo de partículas y la formación inicial de cuellos en los puntos de contacto en cada partícula. El reacomodo consiste de ligeros movimientos o rotación de partículas adyacentes para incrementar los números de puntos de contacto. El enlace ocurre en los puntos de contacto donde el transporte de materia puede ocurrir y donde la energía superficial es alta. Los cambios que ocurren durante la primera etapa del sinterizado son ilustrados en la figura 2.6.

La segunda etapa de sinterizado es referida como la etapa de sinterizado intermedia. Los cambios físicos que ocurren durante la segunda etapa de sinterizado son ilustrados en la figura 2.7. El tamaño de los cuellos entre partículas crece. La porosidad disminuye y los centros de las partículas originales se mueven más cerca. Esto resulta en una contracción equivalente a la cantidad de porosidad que disminuye. El límite de grano se comienza a mover, por lo tanto una partícula (ahora llamada grano) comienza a crecer, mientras el grano adyacente es consumido. Esto permite el cambio de geometría, que es

necesario para acomodar más adelante crecimientos de cuellos y la eliminación de porosidad. El sinterizado intermedio continúa siempre y cuando los canales de poros están interconectados y termina cuando los poros se convierten en aislados. La mayoría de la contracción durante el sinterizado ocurre durante la segunda etapa de sinterizado.

La tercera etapa del sinterizado es referida como el final del sinterizado. Esta involucra la eliminación final de la porosidad. La porosidad es eliminada por difusión de vacancias a través del límite de grano. Por lo tanto, los poros deben permanecer cerca de los límites de grano. La eliminación de poros y difusión de vacancia son ayudados por el movimiento de los límites de grano y el crecimiento de grano controlado. Sin embargo, si el crecimiento de grano es muy rápido el límite de grano puede moverse más rápido que los poros y dejarlos aislados dentro del grano. Conforme el grano continúa creciendo, el poro se comenzará a separar del límite de grano y disminuye la oportunidad de ser eliminado. Por lo que el crecimiento de grano debe ser controlado para alcanzar un máximo de eliminado de poros.

El crecimiento de grano es llevado a cabo por energía superficial. Las fuerzas de la naturaleza reducen el área superficial a un mínimo para minimizar la energía libre superficial. Esto responde el porque al arrojar una gota de mercurio forma una esfera. La misma relación de energía existe en un material sólido durante el sinterizado. Los límites de grano curvados se mueven de una manera que ganan un gran radio de curvatura. Esto puede ser solamente acomodado por el crecimiento de grano. Granos más pequeños tienen radios de curvatura más pequeños y más energía para moverse, cambiar de forma e incluso para ser consumidos por granos más grandes. Los cambios físicos que ocurren durante la etapa final del sinterizado son mostrados en la figura 2.8. La distribución final de granos y poros es referida como microestructura.

Para entender la evolución de una microestructura final, debe tomarse atención al tamaño de partícula, densidad inicial, la microestructura del poro, velocidad de calentamiento, temperatura máxima, tiempo de residencia en el horno y la atmósfera.

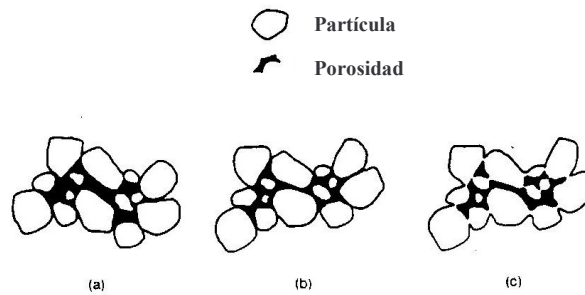


Figura 2.6. Cambios que ocurren durante la primera etapa del sinterizado. (a) Partículas iniciales, (b) reacomodo, y (c) formación del cuello⁽¹⁵⁾.

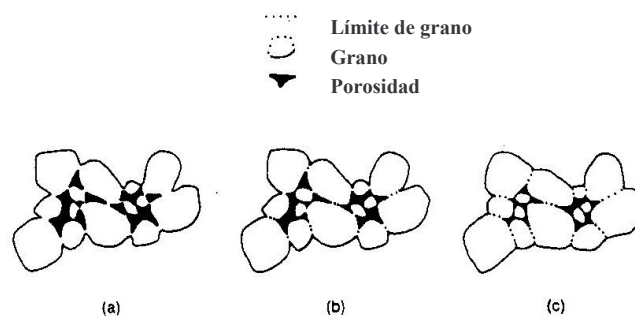


Figura 2.7. Cambios que ocurren durante la segunda etapa del sinterizado. (a) Crecimiento de cuello y contracción de volumen, (b) alargamiento de los límites de grano, y (c) crecimiento continuo de cuello y alargamiento del límite de grano, contracción de volumen y crecimiento de grano⁽¹⁵⁾.

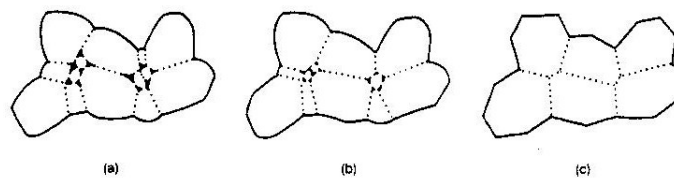


Figura 2.8. Cambios que ocurren durante la etapa final del sinterizado. (a) El grano crece con fases porosas discontinuas, (b) el grano crece con reducción de porosidad, y (c) el grano crece con eliminación de porosidad⁽¹⁵⁾.

Algunos factores que ayudarían al sinterizado y sus efectos son nombrados a continuación⁽¹⁰⁾:

- Disminución en el tamaño de partícula: sinterizado más rápido, mayores gastos, incremento de niveles de impurezas e incremento de material tóxico.
- Aumento del tiempo de sinterizado: mayores gastos, crecimiento de grano (obtención de grano grueso) y se reduce la productividad.
- Aumento de la temperatura de sinterizado: mayor contracción, crecimiento de grano, mayores gastos, menor precisión, incremento de propiedades, poros grandes y limitación del horno.
- Aumento de la densidad en verde: menor contracción, poros pequeños, densidades finales mayores, uniformidad en las dimensiones y gradiente de densidad.
- Aumento de aditivos: mayor resistencia, problemas de homogeneidad, temperatura de sinterizado mayores y sinterizado más rápido.

2.8.3.1. Clasificación del sinterizado

Varios tipos de sinterizado pueden ser clasificados⁽¹²⁾:

- (1) Sinterizado en estado sólido: en este tipo de sinterizado solo intervienen sólidos y poros.
- (2) Sinterizado en fase líquida: en este tipo de sinterizado intervienen los tres componentes (sólidos, líquidos y poros). Este sinterizado está concentrado en la parte sólida ya que la gran mayoría de los materiales son sólidos (< 20% líquido).
- (3) Sinterizado viscoso-vítreo: es el mecanismo por el cual el polvo vítreo densifica (también llamado flujo viscoso) como ocurre en vidriería y esmaltado. En este sinterizado interviene solamente líquido (vidrio fundido) y poros.
- (4) Sinterizado de compuestos viscosos o vitrificación: en este sinterizado involucra un gran contenido de líquido (> 20% líquido) y es el sinterizado para muchas cosas artesanales como la porcelana.

2.8.3.2. Sinterizado en estado sólido

Puesto que una gran cantidad de procesos de quemado de materiales cerámicos, tienen lugar con muy poca fase líquida o bien con cantidad nula de líquido, de acuerdo con la creencia general de que las reacciones de este tipo transcurren enteramente entre sólidos, nos enfocaremos a este tipo de sinterizado en estado sólido⁽⁹⁾.

Como se dijo con anterioridad, el sinterizado puede ser definido como la eliminación de poros entre partículas iniciales acompañado por la contracción del componente cerámico, combinado con el crecimiento y la formación de enlaces fuertes entre partículas adyacentes. La fuerza que impulsa al sinterizado es la reducción del área superficial (y energía superficial) obtenida por el reemplazo de una partícula suelta que tiene muy alta energía superficial sólido-vapor con un enlace sólido que tiene menos energía sólido-sólido en los límites de grano. Esto explica el deseo de muchos ceramistas por el uso de materia prima de grano fino, ya que mientras más grande sea el área superficial de grano (polvo), mayor es la fuerza impulsora para la densificación por lo tanto, más alta densidad puede ser alcanzada o se puede usar temperaturas de quemado más bajas⁽¹²⁾.

La contracción después del sinterizado de un componente cerámico puede ser monitoreada midiendo el tamaño de la muestra o la densidad en función de la temperatura de quemado más baja⁽¹²⁾.

Las tres etapas del sinterizado en estado sólido y las características microestructurales o cambios observados en estas etapas son citadas a continuación⁽¹²⁾:

1.- Sinterizado inicial: involucra el reacomodo de las partículas y la formación de enlaces fuertes y cuellos en los puntos de contacto entre partículas (figura 2.9b). Una densidad relativa del cuerpo compactado puede aumentar de 0.5 a 0.6 debido principalmente al incremento del empaquetamiento de partículas.

2.- Sinterizado intermedio: es la etapa donde el tamaño de los cuellos crecen, la cantidad de porosidad disminuye substancialmente y las partículas se mueven más cerca (figura 2.9c) dejando una contracción en el componente cerámico. Límites de grano y granos son formados y se mueven causando que algunos granos crezcan a expensas de otros. Esta etapa continua mientras los canales de porosidad están conectados (porosidad abierta), pero se considera finalizada cuando los poros están aislados (porosidad cerrada). La mayor parte de la contracción del componente cerámico ocurre durante el sinterizado intermedio y una densidad relativa al final de esta etapa puede ser de 0.9.

3.- Etapa final de sinterizado: Los poros se convierten en cerrados y son lentamente eliminados generalmente por difusión de vacancias de los poros a través de los límites de grano con solamente poca densificación del componente cerámico. Los límites de grano son regiones de estructura con más cristales abiertos que los granos en sí, por lo tanto la difusión a través de ellos es más rápida. El tamaño de grano incrementa durante esta etapa (figura 2.9a)

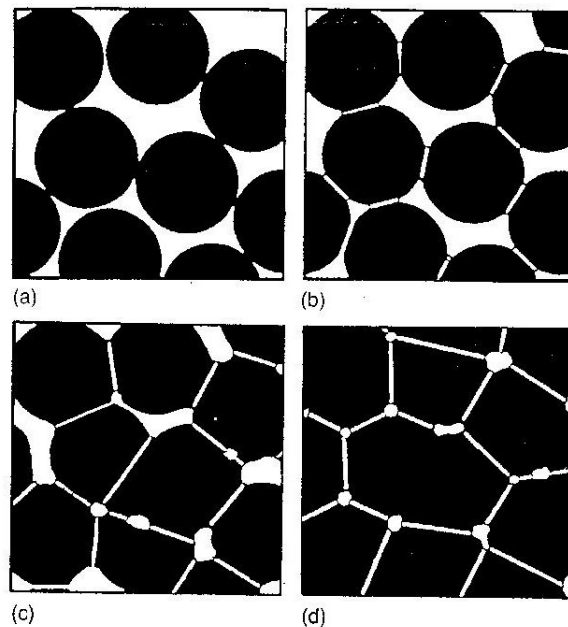


Figura 2.9. Desarrollo de la microestructura cerámica durante el sinterizado: (a) Partículas sueltas, (b) etapa inicial, (c) etapa intermedia, y (d) etapa final⁽¹²⁾.

Un crecimiento de grano excesivo o anormal deja poros aislados dentro del grano (figura 2.10), los cuales son difíciles de eliminar ya que la difusión en el látice es lenta. Los poros sujetos a los límites de grano pueden ser eliminados más fácilmente porque la difusión de los átomos en el poro (equivalente a la migración de vacancia fuera de él, lo que causa que se contraiga) es rápida. Los poros sujetos al límite de grano son benéficos en dos maneras; primeramente estos son más fácilmente eliminados por difusión rápida del límite de grano, pero en segundo lugar éstos actúan para inhibir el crecimiento de grano por detención o bloqueando los límites de grano (esto incluso puede ser logrado por la inclusión de una segunda fase en el límite de grano). Consecuentemente, no es una ventaja remover o eliminar poros en un etapa muy temprana del proceso de sinterizado ya que esto puede provocar un crecimiento de grano excesivo⁽¹²⁾.

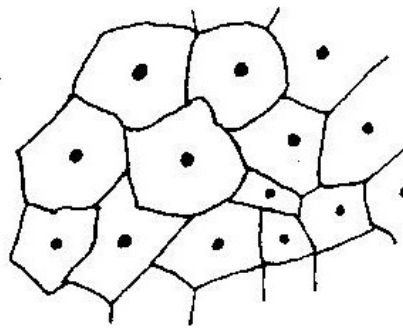


Figura 2.10. Porosidad aislada en cerámicos después del crecimiento de grano⁽¹²⁾.

2.8.3.3. Mecanismo de transporte de masa en el sinterizado

La masa fluye por varios mecanismos de transporte en respuesta de la fuerza impulsora del sinterizado (la reducción en el área superficial)⁽¹²⁾. Estos mecanismos de transporte son la difusión superficial, difusión volumétrica, evaporación-condensación, difusión en el límite de grano, difusión en el látice, flujo viscoso y flujo plástico. Las dos clases principales de mecanismos son transporte de superficie y transporte de bulto. El transporte de superficie involucra el crecimiento de cuello sin un cambio en el espacio entre partículas (no hay densificación) tanto como la masa fluye se origina y termina en la superficie de la partícula. Difusión superficial y evaporación-condensación son los

principales mecanismos de transporte de superficie. La difusión superficial domina el sinterizado de muchos sólidos covalentes como SiC y Si₃N₄. Evaporación-condensación no es tan importante pero puede dominar el sinterizado de materiales de baja estabilidad como NaCl y juegan un rol importante en cerámicos que contienen compuestos de baja estabilidad Bi₂O₃.

Bulto o transporte de volumen controlado: el sinterizado resulta en contracción (densificación) cuando la masa se origina en el interior de un par de partículas y la deposición ocurre en la región del cuello. El mecanismo de transporte en bulto incluye difusión de volumen, difusión en el límite de grano y flujo plástico (el cual no es muy significativo en cerámicos cristalinos). La difusión en el límite de grano, es un importante proceso para la densificación de la mayoría de los materiales cristalinos y aparenta ser el mecanismo dominante para muchos cerámicos comunes incluyendo la alúmina. La difusión de volumen es usualmente restringida por los defectos estructurales del cerámico. En los materiales iónicos, la movilidad de la especie de iones más lentos dicta la velocidad de sinterizado⁽¹²⁾.

La densificación y el crecimiento de grano compiten por la migración de átomos o masa⁽¹²⁾. Si el transporte de masa ocurre por crecimiento de grano, entonces la densificación es limitada y viceversa. Los principales mecanismos de nivel atómico que logran la densificación son la difusión de volumen o difusión de límite de grano, más el flujo viscoso si una fase vítrea está presente; mientras aquellas que dejan un crecimiento de grano excesivo son evaporación-condensación y difusión superficial. La difusión a través de los límites de grano y difusión a través del látice de los granos produce el crecimiento de cuellos y la contracción de volumen. El mecanismo de flujo viscoso y la deformación plástica pueden ser efectivos cuando un líquido está presente y cuando una presión mecánica es aplicada respectivamente. Para producir un cerámico denso el crecimiento de grano debe ser limitado, por ejemplo por la adición de aditivos para sujetar o actuar como barrera en los límites de grano como MgO para Al₂O₃.

2.8.3.4. Crecimiento de grano

El crecimiento de grano es el proceso por el cual, el promedio del tamaño de grano del material que sin ningún esfuerzo o libre de esfuerzo, incrementa continuamente durante el tratamiento térmico sin ningún cambio en la distribución del tamaño de grano (figura 2.11a). Los granos crecen por el movimiento de los límites de grano. Un diferencial en la energía libre del material en los dos lados de un límite de grano es la energía impulsora que hace que los límites de grano se muevan a través de su centro de curvatura por difusión de átomos a través de él. Reduciendo el área del límite de grano por medio de crecimiento de grano baja la energía del sistema a un estado más estable⁽¹²⁾.

Durante el crecimiento de grano normal los límites siempre migran a través de su centro de curvatura. Una examinación más cercana de la forma de los granos y la curvatura de los límites de grano en una microestructura permite la determinación de la dirección del movimiento del límite (figura 2.12). Si se considera el caso simplificado de un cerámico completamente denso, de fase única y policristalino; para equilibrar las tensiones en el límite una conjunción en equilibrio de tres límites de grano deben coincidir a 120°. Como se muestra en la figura 2.12 límites de grano, con partículas (granos) de 6 lados rectos tienen una misma energía y se encuentran formando ángulos de 120°. Sin embargo, granos con más de 6 lados (ejemplo los marcados con 10 y 50) tienen límites que son convexos cuando se observa desde el centro del grano, mientras aquellos con menos de 6 lados (ejemplo los marcados con 3 y 4) son cóncavos. Granos con límites curvados crecerán o se contraerán porque tanto los límites de grano se muevan a través de su centro de curvatura, su área (y por lo tanto, la energía del sistema) disminuye. Ya que los límites de grano migran a través de su centro de curvatura, granos con menos de 6 lados tienden a contraerse mientras aquellos con más de 6 lados crecen más grandes⁽¹²⁾.

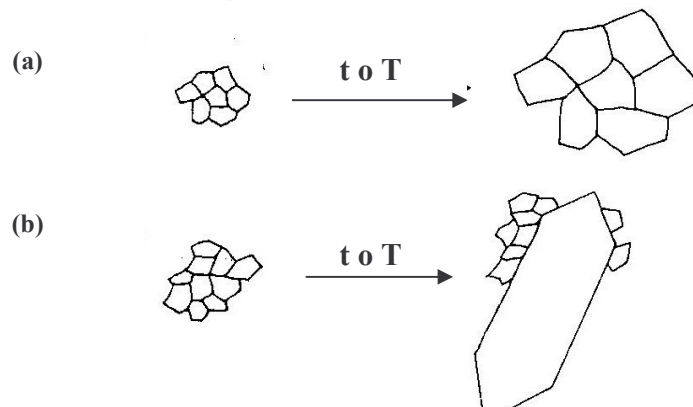


Figura 2.11. Esquema de (a) un crecimiento de grano normal y (b) crecimiento de grano anormal⁽¹²⁾.

El crecimiento de grano puede ser inhibido por la presencia de poros, inclusiones de segunda fase en los límites de grano o por impurezas en la solución sólida. La curvatura de los límites de grano es crítica en la determinación de este comportamiento. Un límite de grano altamente curvado será capaz de moverse (usualmente arrastrando un poro con él), mientras que un límite con una curvatura baja será detenido por el poro o la inclusión. En un cerámico que contiene inclusiones, la curvatura del límite de grano se convierte insuficiente para el subsecuente crecimiento de grano cuando un límite de tamaño de grano es alcanzado⁽¹²⁾.

Si inclusiones suficientes de segunda fase están presentes la microestructura se convierte efectivamente en dos fases, entonces el crecimiento de grano es complicado por la presencia de una fase en vez de límite de grano. Los requerimientos para que el transporte de masa ocurra alrededor de la microestructura por difusión en vez de simplemente un crecimiento que ocurre por el salto de átomos de un lado a otro en los límites de grano más adelante complica el crecimiento de grano. Consecuentemente, la segunda fase puede ser usada para estabilizar la microestructura en contra del crecimiento de grano. Si la inclusión son pequeños poros uniformemente distribuidos alrededor de un cerámico densificado entonces, estos poros limitan el crecimiento de grano muy eficazmente hasta que el densificado este bien avanzado. Los poros actúan en

una manera similar a la inclusión excepto que su fracción de volumen (la porosidad) disminuye a través del proceso de sinterizado⁽¹²⁾.

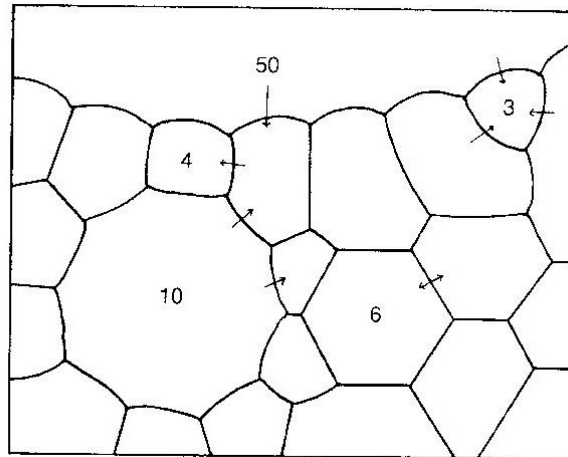


Figura 2.12. Microestructura de un cerámico enfatizando las curvaturas de los límites de grano⁽¹²⁾.

Crecimiento de grano anormal:

Recristalización secundaria, el crecimiento de grano anormal, exagerado, discontinuo o grueso es el proceso por el cual un poco de largos o grandes granos son nucleados y crecen a expensas de granos finos, pero esencialmente en matrices libres de esfuerzos. Esto ocurre cuando la mayoría de los límites de grano se han convertido en inmóviles y los únicos capaces de moverse son los límites de grano con alta curvatura de los granos más grandes. El crecimiento de grano anormal puede ocurrir en materiales donde se involucra el sinterizado en estado sólido y sinterizado en fase líquida. Y generalmente debe ser evitado desde que los límites de grano son separados de los poros dejando porosidad residual y los granos grandes hacen que la microestructura sea heterogénea y pueda degradar las propiedades⁽¹²⁾.

2.8.3.5. Control de la sinterización convencional

La densificación es controlada por la composición, distribución del tamaño de partícula, temperatura y tiempo de la temperatura⁽¹⁵⁾.

Muchos otros factores a parte de los ya mencionados que se deben controlar son atmósfera, ciclo de tiempo y temperatura, el diseño del horno, material de construcción del horno y elementos que calientan, además de todas las operaciones de proceso anteriores al paso del sinterizado⁽¹⁵⁾.

Atmósfera

La atmósfera (composición de gas) en el horno puede tener obviamente efectos en el sinterizado. La atmósfera durante el sinterizado debe ser cuidadosamente controlada para alcanzar el balance y las propiedades adecuadas⁽¹⁵⁾.

Ciclo de tiempo y temperatura

Esto se refiere a la velocidad de calentamiento, pico de temperatura máxima, el tiempo a la temperatura máxima y la velocidad de enfriado. El tiempo de temperatura y el pico de temperatura influyen la densificación total alcanzada y el grado de crecimiento en grano. La velocidad de enfriamiento afecta la cantidad de fase vítrea residual en la misma estructura. Finalmente, la velocidad de enfriamiento y calentamiento puede afectar la integridad mecánica de la parte que está siendo sinterizada. Un calentamiento demasiado rápido o un enfriamiento demasiado rápido pueden causar grietas debido al choque térmico. El calentamiento rápido puede causar grietas debido al quemado rápido de los ligantes u otros aditivos orgánicos.

Los ciclos de temperatura, tiempo y atmósfera deben ser considerados simultáneamente por muchos materiales⁽¹⁵⁾.

Diseño del horno

El diseño del horno es crítico para alcanzar un sinterizado óptimo. Los puntos clave a considerar incluyen la capacidad de temperatura, control de temperatura, uniformidad en la temperatura y control en la atmósfera. El excesivo crecimiento de grano, deformación o cambio de la composición puede ocurrir si la temperatura del horno está debajo del rango deseado. La temperatura no uniforme en el horno puede resultar en una densificación incompleta en una parte del cerámico y sobresinterizado en otras partes, las cuales pueden dejar errores en los límites de resistencia. El diferencial de contracción puede mostrarse como distorsión, ya que al finalizar el quemado del cuerpo cerámico este no concordará con las tolerancias dimensionales⁽¹⁵⁾.

Pandeo

El pandeo es un problema común y usualmente detectado antes que el cerámico pueda ponerse en servicio. Este defecto incrementa la velocidad de rechazo y por lo tanto el costo por parte, incluso puede ocasionar retardos si esto surge intermitentemente. El pandeo comúnmente, resulta de un soporte inadecuado durante el sinterizado o de la variación de densidades en el cerámico en verde⁽¹⁵⁾.

Sobrequemado

El sobrequemado es otro de los problemas más típicos durante el sinterizado de cerámicos. Este puede causar pandeos, reacción con la estructura del horno que se encuentra alrededor, hinchazón y crecimiento de grano excesivo⁽¹⁵⁾.

Transformaciones polimórficas

Las transformaciones polimórficas usualmente no causan problemas en el sinterizado, pero pueden causar problemas durante el enfriamiento después del sinterizado, si se involucra un cambio de volumen repentino. Un buen ejemplo es la circonia (ZrO_2), el

ZrO_2 es monoclinico a temperatura ambiente hasta los 1000°C hasta este punto se transforma abruptamente a la forma tetragonal. Ningún problema ocurre durante el calentamiento porque las partículas individuales de ZrO_2 no están inhibidas. Sin embargo, después del sinterizado las partículas originales son ahora granos que están sólidamente enlazados a granos adyacentes y por lo tanto ya están limitados. Estos están de hecho orientados al azar. Ahora cuando el cerámico pasa a través de la temperatura de transformación, el grano ya no está libre de movimiento. Altos esfuerzos internos resultan en el límite de grano y muchas grietas se inician y hacen significativamente débil al material cerámico. El problema con la circonia ha sido resuelto por medio de la adición de CaO , MgO , Y_2O_3 que resulta en el desarrollo de una circonia de forma cúbica la cual no sufre transformaciones⁽¹⁵⁾.

2.8.4. Generalidades del proceso de quemado de ladrillos refractarios

Para la industria refractaria el propósito general del proceso de quemado es reforzar y hasta cierto grado, estabilizar una estructura mediante la formación de una liga entre la materia prima a través de la temperatura⁽¹⁶⁾.

El quemado de ladrillos refractarios básicos es realizado en hornos periódicos o continuos. La temperatura de quemado y el tiempo crítico (soaking) a más alta temperatura son seleccionados de acuerdo a los requerimientos específicos del producto final. Las curvas de quemado son diseñadas basadas en los cambios térmicos inducidos que ocurrirán durante esta operación⁽¹⁶⁾.

Para los ladrillos refractarios básicos, los dos tipos principales de ligado son de tipo silicato y el ligado directo. En el ligado tipo silicato, se forma líquido (silicato) entre las partículas sólidas, los poros son rodeados por el líquido y lentamente éste alcanza un equilibrio con sus alrededores, extrayendo material de la matriz para lograrlo. El líquido saturado frecuentemente hace el papel de medio de transporte para el fenómeno masivo de transporte del proceso de sinterizado. En el ligado directo, la unión entre partículas

ocurre a través de un proceso de difusión, que a veces se llama co-difusión. La masa se transporta de un cristal a otro o de un grano a otro⁽¹⁶⁾.

Las dimensiones generales del ladrillo cambian en ambos tipos de ligado, así como la forma y volumen de los poros. Este cambio macroscópico sucede debido a la reacción interna que se lleva a cabo en el ladrillo. Por lo tanto, se necesita comprender completamente el “movimiento del ladrillo” durante el quemado, para poder fabricar o prensar los ladrillos en las dimensiones adecuadas; de lo contrario los ladrillos quedarán fuera de las especificaciones al final del proceso⁽¹⁶⁾.

El cambio en las dimensiones del ladrillo quemado se relaciona con su composición. Por ejemplo, para un ladrillo de magnesita se espera una contracción de 0 al 1% después del quemado. Para un ladrillo de magnesita-cromo se esperará una expansión de 1 a 2 %.

El programa de quemado varía de 12 a 36 horas para los ladrillos de magnesita y de magnesita-cromo (quemados a baja y alta temperatura)⁽¹⁶⁾.

Los tipos de quemado usados en la industria refractaria son el quemado intermitente y el continuo.

2.8.4.1. Proceso de curado

El curado es la expulsión de los aditivos líquidos (alcohol, fenol) en los ladrillos por medio de la temperatura⁽¹¹⁾.

Hay dos tipos de curado el continuo y el fijo.

El curado continuo se lleva a cabo en una estufa o secador que contiene habitualmente tres zonas: zona de entrada se encuentra en el rango de 180-200°C y los ladrillos están aproximadamente un tiempo de una hora, la zona crítica o “soaking”, ésta

se encuentra en un rango de 200-240°C y la estancia de los ladrillos es aproximadamente de 4-5 horas y por último la zona de salida que está a 180-200°C. Este curado es más barato, rápido y de fácil control⁽¹¹⁾.

El curado fijo utiliza una estufa donde la temperatura crítica o “soaking” alcanzada es de 220°C a un rango de tiempo de 2 a 3 horas⁽¹¹⁾.

2.8.4.2. Defectos presentes durante el proceso de quemado⁽¹¹⁾.

A continuación en la tabla 2.1 se presentan los defectos más comunes durante el proceso de quemado.

Tabla 2.1. Defectos más comunes presentes en el quemado y las zonas en que se presentan. PC= precalentamiento, C= calentamiento, S= “soaking” o zona crítica, D= descenso, E= enfriamiento, X= no se presenta el defecto, ✓ = se presenta el defecto.

Tipo de defecto	Zonas del horno más comunes en el quemado de ladrillos					
	PC	C	S	D	E	Curado
Escamas (Shalling)	X	X	✓	✓	✓	N.A.
Centro Débil	✓	✓	X	X	✓	✓
Arista débil	✓	✓	✓	X	X	N.A.
Grietas de quemado	✓	✓	X	X	X	N.A.
Aplastamiento (Skewing)	✓	X	X	✓	✓	N.A.
Espesor alto	✓	X	X	X	✓	✓

2.9. Selección de ladrillos refractarios

Una vez que los ladrillos refractarios han sido sometidos al proceso de quemado y están a temperatura ambiente o a una temperatura a la cual se puedan manejar sin riesgo

alguno, se prosigue al proceso de selección. En este proceso, se inspecciona al ladrillo y se verifica que esté libre de defectos. Mediante esta operación, se elimina cualquier duda de defectos en el ladrillo para que pueda pasar a su posterior empaque. A continuación, se darán los posibles defectos presentes en la fabricación de los ladrillos refractarios (ver tabla 2.2)⁽¹¹⁾.

Tabla 2.2. Defectos más comunes presentes en las etapas del proceso de fabricación de los ladrillos refractarios, X= no se presenta el defecto, ✓ = se presenta el defecto.

Tipo de defecto	Etapas de la fabricación de un ladrillo refractario				
	Molienda	Mezclado	Prensado	Quemado	Curado
Labio	X	X	✓	✓	X
Escamas “shalling”	X	✓	✓	✓	X
Centros débiles	X	✓	✓	✓	✓
Aristas	✓	✓	✓	X	X
Grietas	X	✓	✓	✓	✓
Aplastamiento	X	✓	✓	✓	X
Espesor	X	✓	✓	✓	✓
Hidratación	✓	✓	✓	✓	✓
Bolas	X	✓	✓	X	X
Crudo	X	X	X	✓	✓
Segregación	X	✓	✓	X	X

Una vez realizado el proceso de selección, el material que no pasa el control de calidad se recicla o es tirado. El material verificado y que cumple con las normas de control de calidad es enviado al área de empaquetamiento para su posterior distribución.

2.10. Proceso de empaque

Los ladrillos que han sido seleccionados y cumplen con las normas de control de calidad, continúan al proceso de empaque. Para los ladrillos de la industria del cemento se sigue un procedimiento en el cual se realiza una protección de inmersión después un engomado para finalizar con el empaque. En los ladrillos para la industria del acero se seleccionan espesores por grupos y después se prosigue al empaquetamiento⁽¹¹⁾.

Ladrillos para la industria del cemento⁽¹¹⁾:

Después de la selección en el caso de los ladrillos hechos en base dolomita son sometidos a un proceso de inmersión o “dipping”. Se precalienta el material entre los 70-80°C en una estufa o usando una pistola de gas, posteriormente es pasado a una cuba fina donde se sumerge 10 segundos (para materiales porosos) y 15 segundos (para materiales no porosos), en una mezcla de cera más compuestos orgánicos, cera especial con 0.1% de agua, cera de gota de agua es parafina pura. La cera y los orgánicos se mezclan manteniendo una temperatura de 30-40°C para que la mezcla sea líquida. Esta protección penetra al ladrillo no menos de ½” y no más de 1”. Este proceso de inmersión da un tiempo vida de un 40% más al ladrillo antes que sea instalado.

El proceso de engomado en los ladrillos de la industria del cemento se lleva de la siguiente forma: los ladrillos para cemento que sufren expansión llevan un cartoncito, el cual al quemarse queda un hueco, ese hueco ayuda a la expansión del material, los ladrillos que sufren de tal expansión son los dolomíticos, los que contienen magnesia (los ladrillos de espinel no se expanden). El primer cartón que es colocado va en la cara de arriba, el segundo cartón hacia el ancho del ladrillo (menor espesor). La función del cartón es contrarrestar la expansión que sufren los ladrillos refractarios. El hueco sirve para adicionar lanas que ajustan al ladrillo a la forma del anillo. Otra opción es usar placas ya adicionadas sobre el ladrillo. Algunos productores de refractarios ponen pintura para diferenciar la cara caliente de la fría.

Ladrillos para la industria del acero⁽¹¹⁾:

En los refractarios destinados a la industria del acero es muy frecuente formar grupos de espesores para que halla uniformidad en los ladrillos refractarios. Estos se manejan por rangos muy pequeños. Por ejemplo, espesores de 100.1/100, 99.0/100, 98.1/99; son marcados con colores o códigos diferentes que identifican los diferentes espesores. Los espesores han cambiado con el paso del tiempo, esto con el fin de tener la posibilidad de incrementar la producción de acero ya que al reducir el espesor cabe más acero líquido.

Proceso de empaque⁽¹¹⁾:

El ladrillo refractario es acomodado en tarimas; los ladrillos dolomíticos deben de estar muy bien protegidos contra la hidratación. Entre la tarima y el material refractario se utiliza un cartón de 0.5 pulgadas de espesor, éste es antiderrapante esto hace que la humedad que posee la tarima no sea transferida al material, después viene una capa plástica para evitar el deslizamiento seguida de una bolsa plástica donde se acomodan los ladrillos, esta bolsa es de calibre 600 evitando que entre la humedad. La bolsa se calienta y se adhiere al material y después se hace vacío, éste tipo de recubrimiento logra que los ladrillos de dolomita duren hasta 1 año en almacenaje.

En el caso del MgO y MgAl_2O_4 se utiliza solo la tarima, el cartón y la bolsa de plástico.

El control de calidad en la operación de empaque es aplicada en:

- El tipo de madera (pino, roble., etc)
- El tipo de plástico (el calibre).
- La adherencia del cartón, que sea antiderrapante.
- La humedad de las tarimas y su resistencia.

Capítulo III

PRINCIPALES FENÓMENOS DE DESGASTE EN LOS REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS Y LA FORMACIÓN DE LA COSTRA DE CLINKER EN LOS HORNO ROTATORIOS PARA CEMENTO

3.1. Introducción

Sin duda alguna en el mundo moderno y en el mundo contemporáneo, el cemento es símbolo de solidez y progreso. La industria cementera ha sido directamente responsable e importante en el crecimiento de la economía de cada nación. En México, desde sus orígenes la industria del cemento se ha consolidado como uno de los grandes pilares fundamentales del desarrollo nacional.

Gracias a un desarrollo altamente satisfactorio de la industria cementera en nuestro país, hoy en día, podemos decir que es una de las mejores industrias a nivel mundial ya que no solo ha sido proveedora del material necesario para la industria de la construcción local, sino también debido a su capacidad creciente se ha convertido en una industria altamente exportadora.

Con base a lo anteriormente mencionado, el proceso de producción del cemento, es uno de los más conocidos y abundantes en todo el mundo, éste se encuentra en constante mejoramiento mediante esfuerzos innovadores de desarrollo tecnológico que incrementan su productividad.

3.1.1. El cemento Pórtland

El cemento Pórtland es el tipo de cemento más utilizado como aglomerante para la preparación de hormigón o concreto. Fue inventado en 1824 por el constructor Joseph Aspdin. El nombre se debe a la semejanza en su aspecto con las rocas encontradas en la isla de Pórtland, una isla del condado de Dorset.

La fabricación del cemento Pórtland se da básicamente en tres fases: (1) preparación de la mezcla de las materias primas; (2) producción de clinker de cemento; y (3) preparación del cemento.

El clinker de cemento Pórtland es manufacturado en un horno rotatorio por la acción de calentar a altas temperaturas una mezcla de un material calcáreo, normalmente caliza (CaCO_3) con pequeñas cantidades de arcilla (principalmente SiO_2 y Al_2O_3). Puede ser necesario el incluir proporciones menores de uno o más constituyentes correctivos, como mineral de hierro, bauxita o arena a la composición general. Por otro lado, otras calizas y margas pueden ser usadas ya que tienen composiciones muy parecidas a las requeridas^(17,18).

El clinker para cemento Pórtland principalmente consiste de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , todo sumando más del 95% de la composición total del clinker. Los componentes menores en total suman un 3% y son MgO , TiO_2 , P_2O_5 y álcalis. En el clinker no hay presencia de óxidos individuales pero existen componentes formados por dos o más óxidos. Las fases minerales son muy finas usualmente 30-60 μm y consiste principalmente de alita, belita, aluminato de calcio y aluminoferrita^(18, 19).

La alita (C_3S) es el mayor constituyente con un 50-70% en un clinker de cemento Portland normal, este es un silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) modificada en composición y estructura cristalina por sustitución iónica. La belita (C_2S) constituye un 15-30% de un clinker de cemento Portland normal; la belita es un silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) modificado por sustitución iónica y normalmente presenta de forma completa y principalmente la fase polimórfica β . El aluminato tricálcico (C_3A) constituye un 5-10% en la mayoría de un clinker de cemento Portland normal; es un aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$) substancialmente modificada en constitución y algunas veces en estructura por sustitución iónica. La ferrita cálcica (C_4AF) conforma de un 5-15% de un clinker de cemento Portland normal; es una aluminoferrita tratra cálcica (Ca_2AlFeO_5) substancialmente modificada por variaciones en la relación Al/Fe y sustitución iónica^(18, 19).

Para formar estos constituyentes minerales, debe de estar disponible suficiente cantidad de cal en la materia prima, pero cuando el límite de contenido máximo de cal es excedido, la cal libre inevitablemente permanece en el clinker. El factor de saturación de cal (LSF) es un parámetro importante, teniendo usualmente un valor entre 0.85-0.95, para evitar la formación de cal libre: $LSF = \frac{CaO}{2.8 SiO_2 + 1.8 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$; donde CaO, SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 son respectivamente el porcentaje en peso en la materia prima^(18, 20).

Hay otras dos relaciones para evaluar la composición del clinker. (1) La relación sílica es: la relación de porcentaje por peso de sílica de la suma del óxido de alúmina y el óxido de hierro, usualmente en el orden aproximadamente de 2.5. Un valor alto de la relación sílica significa que más fase sólida (C_2S y C_3S) y menos líquido (C_3A y C_4AF) serán formadas en el clinker durante el calentamiento. En este caso, se dice que la materia prima es más difícil de clinkerizar. Por otra parte, con una baja relación de sílica, más líquido se formará sacrificando la resistencia de las fases mencionadas. (2) Los valores de la relación alúmina los cuales son distintos a aquellos de la relación sílica; por ejemplo, los valores de la relación alúmina a los óxidos de hierro cubren en

práctica un rango más extenso entre 0.8 y 1.7. Esto influencia la viscosidad del líquido formado en el clinker^(18, 21).

Las plantas modernas de cemento, siempre utilizan hornos rotatorios dentro de los cuales la materia prima es alimentada ya sea en forma seca o de mezcla húmeda. El horno en sí es un cilindro de acero, con una pendiente de 3-4% de la horizontal, el cual gira a razón de una a tres revoluciones por minuto. El material entra por la parte de arriba deslizándose y girando hacia abajo al encuentro del flujo de gases calientes producidos por una flama que está ubicada al final del horno. En un sistema donde se emplea el uso de un precalcinador, el horno es típicamente de 50-100 metros de longitud y su relación en diámetro de 10-15. El horno rotatorio es el corazón del proceso de producción del cemento. Es muy común en la industria cementera hacer mención de la zona básica del horno rotatorio, la cual engloba las tres zonas principales de un horno rotatorio de cemento y son la zona de sinterizado o quemado, zona de transición baja y zona de transición alta. La temperatura máxima del material de 1450-1500°C es alcanzada cerca del final del horno en la zona de quemado, en la cual el material permanece de 10-15 minutos. El horno es recubierto con ladrillos refractarios de diferentes tipos a través de su longitud de acuerdo con la temperatura del material. En la zona de quemado, los ladrillos refractarios normalmente adquieren un recubrimiento que consiste en una capa de clinker que es generada por el mismo proceso, la cual juega una parte esencial en el aislamiento del horno y la vida del ladrillo refractario^(18, 22).

Las reacciones llevadas a cabo en el sistema del horno rotatorio comienzan cuando la materia prima alimentada en este caso, calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), minerales de arcilla ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) y óxido de hierro (Fe_2O_3), al alcanzar una temperatura cercana a los 700°C, la activación a través de la eliminación de agua y el cambio de estructura cristalina son llevados a cabo. En el rango de temperaturas de 700-900°C, la descarbonización de los carbonatos de calcio ocurre en conjunto con la combinación inicial de alúmina, óxido férrico y sílica activada con cal. En el rango de los 900 a 1200°C la belita es formada. Arriba de los 1250°C y más particularmente arriba de los 1300°C, la fase líquida aparece y esto promueve la reacción entre la belita y la cal libre

para formar alita. Durante la etapa de enfriamiento, las fases fundidas se convierten en vítreas o si el enfriamiento es lento la fase C_3A cristaliza y en casos extremos la alita se disuelve de vuelta en la fase líquida y reaparece como belita secundaria. Los sulfatos de álcalis condensan como una fase separada durante el proceso de enfriamiento^(18, 23).

En los sistemas modernos usados en la manufactura del cemento, el tiempo de permanencia del material en el horno es de 30 a 40 minutos, el cual pasa la mayor cantidad de tiempo en la zona de quemado. La temperatura del material se incrementa rápidamente de 850 a 1250°C, llegando a 1300°C en la cual a esta temperatura el clinker fundido es formado. En la zona de quemado, los cambios químicos y físicos del material se llevan a cabo simultáneamente. Esto es importante con respecto a la cinética de la reacción de clinkerización y el proceso de aglomeración. La temperatura exacta de la formación del material fundido depende de la composición química del material alimentado⁽¹⁸⁾.

Bajo ciertas condiciones, el material fundido puede ser formado a temperaturas más bajas que los 1250°C. Por ejemplo, los granos de cuarzo alimentados en el horno se fundirán a 1200°C o menos. El CaO se aglomera parcialmente alrededor y formará cristales de belita, los cuales pueden ser identificados en el clinker como nidos de belita. También, los álcalis, sulfatos y cloruros presentes en el sistema del horno formarán fases líquidas a más baja temperatura que el propio clinker líquido. Sin embargo, la mayor cantidad de clinker fundido es formado en un estrecho intervalo de temperatura y sobre una corta zona del horno rotatorio. La formación de costra sobre el revestimiento refractario refleja esta condición. En la zona de transición alta o en la entrada de la zona de quemado, la suave y relativamente costra delgada cambia a más oscura, semejante al clinker, dura y con espesor grueso aproximadamente de medio metro^(18, 24).

El efecto de agregar componentes menores al sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ es en general para bajar la temperatura eutéctica (T_E) e incrementar la cantidad de líquido. Uno de los más importantes componentes de minoría es el MgO , el cual disminuye la temperatura eutéctica del sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ cerca de los 1300°C. En el

sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ el cual es el sistema modelo para el clinker de cemento blanco, la temperatura T_E correspondiente del sistema disminuye de 1460°C a 1400°C . Las mezclas crudas para el cemento blanco son difíciles para quemar. La presencia de 1 a 2% MgO en esas mezclas crudas comparadas a mezclas crudas sin MgO mejora substancialmente la habilidad de quemado⁽¹⁸⁾.

Otros importantes componentes en minoría son los álcalis, K_2O y Na_2O . Su presencia en el material fundido disminuye la temperatura eutéctica (T_E) aproximadamente 20°C . La presencia simultánea de sulfatos y álcalis pueden complicar la situación^(25,26). Los sulfatos forman materia fundida inmiscible con el clinker fundido. Los sulfatos y cloros también contribuyen a la circulación interna de volátiles entre la parte del horno y la parte del precalcinador del sistema del horno. La álcalis de sulfato y cloro forman material fundido a temperaturas por debajo de la temperatura T_E , correspondiente a las partes más frías en el sistema del horno, donde la aglomeración tendrá una influencia negativa en la operación del horno. Por esta razón, el contenido y la cantidad de volátiles circulando deben ser estrictamente controlados⁽¹⁸⁾.

Poco tiempo después de llegar a la zona de quemado, el material consiste de partículas sólidas y una fase líquida. Durante la rotación del horno, el material deslizado empieza a aglomerarse y formar nódulos. La física involucrada es idéntica a aquella que se lleva a cabo cuando el agua es adicionada a un material polvoroso y es nodulizada en un tambor o vasija peletizadora. Nódulos fuertes son formados cuando el 90 al 95% de los espacios libres entre las partículas densamente empacadas son llenadas con líquido. El tamaño de partícula incluso tiene un efecto. Muy poca cantidad de líquido resulta en pocos nódulos en polvo y demasiados en una masa semejante a un pastel. Para que el material nodulize en el horno una cantidad de líquido es necesaria y es aproximadamente entre el 15 y 25% en peso⁽¹⁸⁾.

3.1.2. El revestimiento refractario en el horno rotatorio para cemento

Uno de los elementos claves en el proceso de producción del clinker para cemento es sin lugar a duda el revestimiento refractario, su desempeño tienen un impacto trascendental ya que tiene fundamentalmente a su cargo, el maximizar la seguridad del horno rotatorio y minimizar el consumo de energía, así como asegurar su durabilidad (tiempo vida) sin afectar el proceso dentro del horno.

En las dos últimas décadas, el uso de los refractarios destinados al proceso de la producción de cemento han recibido una importante atención, debido a que han sido expuestos a condiciones más severas por las innovaciones tecnológicas realizadas para mejorar la manufactura del cemento; el uso de combustibles derivados de los desperdicios y las reacciones que se llevan a cabo con el medio ambiente han contribuido al implemento de estrictas regulaciones que han sido aplicadas en el campo de los refractarios, con respecto al control de desechos y emisión de elementos peligrosos presentes en la materia prima, en las estaciones de producción y en los productos finales usados⁽²⁷⁾.

No se puede dejar de hacer mención, que como resultado a las consideraciones ambientales referentes a los cromos hexavalentes y regulaciones en el control de desechos refractarios con contenido de cromo, se dejó fuera del mercado hace varios años el uso de los refractarios magnesita-cromo, por lo cual se provoco un dramático cambio hacia la utilización de nuevas alternativas libres de cromo⁽²⁷⁾.

Actualmente, el cemento es producido a través del uso de modernos hornos rotatorios, equipados con varios tipos de estaciones precalentadoras con precalcinadores, los cuales son controlados por sofisticados dispositivos computarizados; gracias a la implementación de esta alta tecnología, ha sido posible incrementar la operación de los hornos de 2 a 2.5 veces sin cambio alguno en el tamaño del horno. Más sin embargo, la presencia de dichos precalentadores ha traído como consecuencia la concentración de componentes volátiles, especialmente aquellos de los álcalis los cuales circulan por la

mezcla⁽²⁸⁾. Sumando en conjunto, la operación de los hornos rotatorios con el incremento del contenido de los álcalis nos da como resultado que hoy en día existen severas demandas en la calidad de los refractarios. Como consecuencia a esto, la industria refractaria ha tenido que realizar una serie de cambios para reaccionar a tiempo e ir a la vanguardia con los nuevos desarrollos.

Los nuevos desarrollos e investigaciones de la industria refractaria aplicada en la manufactura del cemento se han enfocado básicamente en la creación de nuevos productos refractarios básicos. Sabemos que para introducir un nuevo producto en el horno rotatorio para cemento, sin tomar en consideración su previa historia en otro continente, éste debe cumplir con algunas demandas básicas y esenciales como son la durabilidad del revestimiento y las propiedades aislantes, para maximizar la seguridad en el horno y minimizar el consumo de energía, aunadas a estas demandas básicas que todo revestimiento refractario debe cumplir dentro del proceso de obtención del cemento, existen algunas demandas aún más específicas como son⁽²⁷⁾: el mejorar el desempeño del ladrillo de una zona crítica definida, evitar los sobrecalentamientos que pueden dañar la armadura o coraza del horno y otros componentes mecánicos del horno, no interferir en el proceso de manufactura, cumplir con todos los estándares nacionales concernientes a la contaminación y protección ambiental, una relación adecuada costo/beneficio, disponibilidad y confiabilidad, uniformidad en la calidad, el factor de utilización del horno y la demanda en el mercado debe ser consistente con las metas del nuevo producto.

3.2. Factores de desgaste más comunes en la zona básica del horno rotatorio (zona de sinterizado, transición alta y baja) para cemento

El tipo de revestimiento refractario seleccionado para su uso dentro del horno rotatorio es muy dependiente del tipo de proceso llevado a cabo en el horno y de la zona en la cual se desee operar. Tomando en consideración que el horno rotatorio para cemento tiene diferentes regiones o zonas y que cada región tiene sus propios

requerimientos; el hecho de utilizar un ladrillo refractario inadecuado para el desempeño en una zona específica resultaría en la disminución o corta vida del revestimiento refractario; y como consecuencia, la duración de operación en todo el horno sería afectada.

Por lo tanto, se convierte en punto vital que el productor refractario tenga presente los fenómenos de desgaste a los que se enfrentarán los revestimientos refractarios antes de su implementación para asegurar un buen desempeño dentro de la zona del horno rotatorio asignada.

Los ladrillos refractarios usados en la zona de transición alta⁽²⁹⁻³³⁾ típicamente son expuestos a: (1) condiciones transitorias del formado de costra o a veces la inexistencia de esta costra, lo que deriva en choque térmico; (2) incremento en la exposición de altas concentraciones de compuestos alcalinos (KCl , K_2SO_4 , $NaCl$, K_2O , Na_2O) lo que se traduce a una fuerte corrosión por infiltración de los mismos, provocando la densificación en la cara caliente. El uso de combustibles alternos y materias primas ricas en cloro, sulfatos, así como una mayor eficiencia en el precalentador, hacen que el ciclo alcalino aumente dentro del horno; (3) fuerte abrasión por los materiales que pasan a través del horno; (4) esfuerzos mecánicos debido a la flexión de la armadura o coraza, particularmente en la vecindad con la llantas; (5) infiltración por fases de vapor (la densificación del ladrillo puede ocasionar tendencias al choque térmico).

Los refractarios usados en la zona de quemado o sinterizado son usualmente protegidos por la formación de una costra estable, este fenómeno se presenta como una de las principales características deseadas en esta zona. Al menos que los ladrillos de la zona de sinterizado no sean revestidos con la costra de clinker, el ladrillo será corroído rápidamente. La formación de una costra estable minimiza las cargas térmicas contra el ladrillo y el problema de la corrosión en el ladrillo instalado. Sin embargo, sabemos que en esta zona se presentan las más altas temperaturas, por lo que bajo condiciones severas de altas cargas térmicas, la corrosión del refractario por infiltración de la materia prima

del clinker líquido puede ser acelerada. Como consecuencia el enlace estructural es destruido. Los ladrillos son desgastados por corrosión y/o desconchamiento estructural.

Otros factores de desgaste en la zona de sinterizado o quemado son: (1) las reacciones y condiciones Redox. La estructura del ladrillo puede ser completamente destruida debido a un significativo cambio de volumen; (2) ataque de las fases de vapores volátiles; (3) grandes esfuerzos mecánicos. Los hornos rotatorios para cemento se encuentran en continua rotación durante la operación. Los ladrillos instalados están expuestos a grandes esfuerzos mecánicos causados por la rotación del horno y el ladrillo fácilmente se agrieta. Aunado a esto, al menos una llanta del horno es localizada en la zona de sinterizado donde el esfuerzo mecánico es máximo; (4) se presentan choques térmicos⁽²⁹⁻³³⁾.

Los refractarios usados en la zona de transición baja son sujetos a una variedad de esfuerzos, estos incluyen⁽²⁹⁻³³⁾: (1) la formación de costra transitoria. Esto es debido a la variación de altas cargas térmicas resultando en esfuerzos de choque térmico y por ende el aceleramiento del desgaste refractario; (2) condiciones Redox; (3) cargas térmicas altas debido a la proximidad que se tiene a la fuente de calor (efecto de flama); (4) alta abrasión en caliente por clinker. En este punto del horno la cama de clinker a nodulizado; (5) corrosión por sales de álcalis; (6) esfuerzos mecánicos debido a la flexión de la coraza; (7) ataque de fases por vapores volátiles; (8) corrosión por infiltración del clinker líquido.

En la figura 3.1 se presenta el esquema de la zona básica del horno rotatorio para la obtención de clinker.

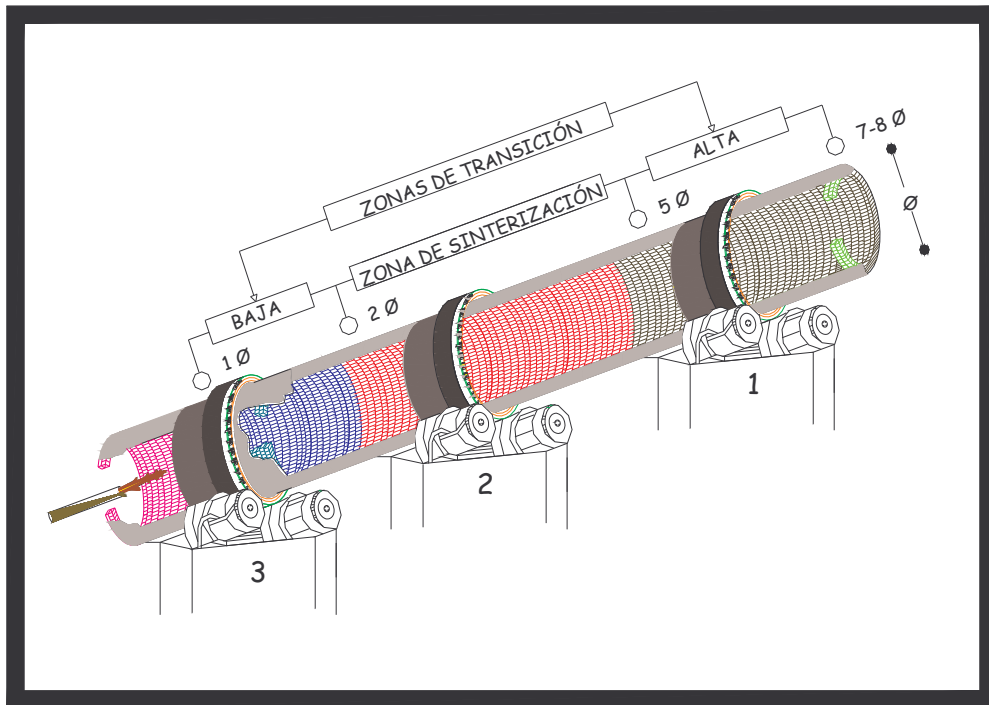


Figura 3.1. Esquema de la zona básica del horno rotatorio para la obtención de clinker. Se tiene como una práctica común el uso del diámetro del horno como una unidad fundamental de medida para localizar las posiciones relativas de las tres zonas primarias. Los rangos de temperatura son dependientes de cada tipo de horno y de las condiciones en las que se encuentre operando, como una aproximación la zona básica varía sus rangos de temperatura de 1300 a 1600°C⁽⁴⁾.

3.2.1. El fenómeno REDOX y su influencia en el revestimiento refractario usado en el horno rotatorio para cemento

El fenómeno de la reducción-reacción redox casi exclusivamente ocurre en los materiales refractarios enriquecidos con óxido de hierro y está principalmente ligado con problemas o incineración retardada por ejemplo, partículas grandes de carbón o desperdicios plásticos. Mediante la reducción de los componentes que tienen óxido de hierro, la estructura del ladrillo se convierte más viable al ataque termo-químico. En combinación principalmente con la corrosión de sales alcalinas y el resultado del debilitamiento del enlace microestructural, en casos extremos se puede formar una estructura que fácilmente tienda a desmoronarse⁽³¹⁾.

3.2.2. Influencia del sulfuro sobre el revestimiento refractario en el horno rotatorio para cemento

Las nuevas tendencias aplicadas al proceso de producción de cemento, demandan operaciones refractarias superiores como consecuencia del incremento en uso de desperdicios y combustibles con alto contenido de sulfuro en los hornos rotatorios. La materia prima para combustible usada hoy en día, además de escorias de alto horno, son varios tipos de desperdicios industriales, como llantas usadas, cenizas de carbón y desperdicios sanitarios⁽³¹⁾.

Debido a los efectos pronunciados del ataque de sulfuro mediante el uso de combustible barato y el uso de desperdicios que resultan en condiciones severas de servicio para los refractarios, como incremento en las temperaturas de operación, fluctuaciones de atmósferas e incremento del ataque de álcalis, los ladrillos refractarios muestran desgaste prematuro en las zonas del horno rotatorio⁽³¹⁾.

El ataque de sulfuro del combustible afecta no solamente en la operación del refractario, si no también se presenta la corrosión de las placas de acero de unión y de la armadura o coraza de acero⁽³¹⁾.

Algunos de los efectos del ataque del sulfuro en los hornos rotatorios para cemento se presentan a continuación⁽³¹⁾:

- Reacción con compuestos del cemento (formación de CaSO_4).
 - Cambio de adhesión de la costra.
 - Infiltración de CaSO_4 líquido dentro del refractario.
- Reacción con el CaO del refractario (formación de CaSO_4).
- Condensación de sulfatos de álcalis en los poros del refractario.
- Reacción con las uniones de acero (FeS , KFeS_2).
- Corrosión en el escudo de acero.

3.2.3. Desgaste del revestimiento refractario a causa de la ovalidad del horno rotatorio de cemento

El fenómeno de ovalidad en la armadura de acero en los hornos rotatorios, disminuye en forma considerable la vida en servicio del ladrillo refractario. Se ha demostrado a través de una serie de investigaciones la tendencia de incremento de velocidad de desgaste del refractario al incrementarse la ovalidad⁽³⁴⁻³⁶⁾.

Fuerzas mecánicas las cuales afectan el revestimiento pueden originarse de una excesiva ovalidad de la coraza del horno y de su deformación (ver figura 3.2). Generalmente en las zonas de calcinación o sinterizado del horno rotatorio, se encuentra localizada la llanta número uno. El ladrillo refractario de dicha zona es expuesto a una severa exposición térmica y puede corroerse rápidamente. Estos ladrillos son comúnmente protegidos de la carga térmica por una costra de clinker que es formada; sin embargo, la costra se convierte inestable si el horno presenta alta ovalidad, siempre que la costra de clinker sea desprendida de los ladrillos, su corrosión es acelerada, además los ladrillos de la zona de sinterizado algunas veces tienden al desconchamiento estructural durante el calentamiento y la costra es perdida. El desgaste causado por una excesiva ovalidad del horno en el área de las llantas es caracterizado por el desconchado del 50% del grosor del revestimiento⁽³⁴⁻³⁶⁾.

Para reducir este desgaste en zonas críticas mecánicamente es recomendado el uso de ladrillos de forma VDZ en vez de forma ISO ya que estos dan una mejor flexibilidad dentro del anillo debido a la mejor unión por las pequeñas dimensiones que presentan.

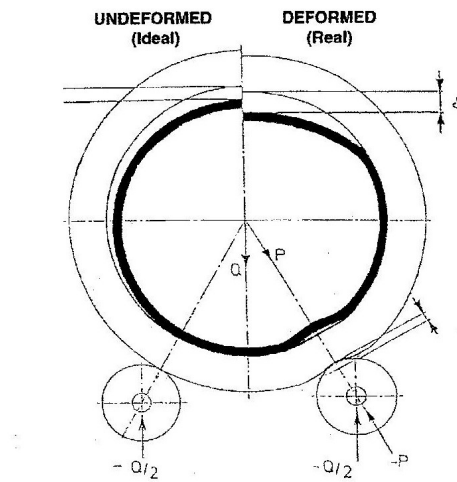


Figura 3.2. Configuración real contra la ideal de un horno rotatorio para cemento durante operación⁽¹⁷⁾.



Figura 3.3. La foto muestra un típico fenómeno de desgaste causado por un exceso en la ovalidad del horno en las áreas donde se encuentran las llantas⁽¹⁷⁾.

3.2.4. Otros factores de desgaste termomecánicos en el revestimiento refractario

Cargas termomecánicas (cargas térmicas y mecánicas) ocurren por ejemplo en caso de choques térmicos. La razón de los choques térmicos en el revestimiento puede ser de una discontinuidad en las condiciones de operación del horno, la pérdida de la costra y el apagado del horno. El choque térmico puede generalmente dejar la formación de grietas paralelas a la cara caliente y desconchado de la cara caliente de los ladrillos.

La formación severa de grietas puede ser interpretada como una combinación de altas cargas termomecánicas por la condición de la coraza del horno y el movimiento adicional del revestimiento.

Desgaste en forma de almohada produciendo una superficie convexa puede ocurrir en algunos ladrillos en específicos o dentro de grandes zonas del revestimiento. El desconchado ocurre en dirección axial debido a la presión excesiva en esta dirección. La razón de este tipo de desgaste es una insuficiente dilatación en dirección axial, por ejemplo causado por revestir el ladrillo sin cartoncillos. Esto posiblemente pasa cuando es calentado el revestimiento demasiado rápido.



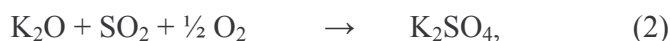
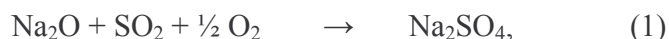
Figura 3.4. Desgaste en forma de almohada produciendo una superficie convexa.

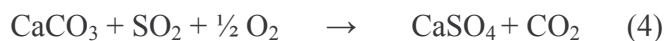
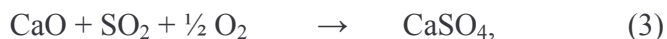
3.2.5. Efecto de los álcalis sobre los refractarios del horno rotatorio

Los álcalis evaporan en forma disociada o como compuestos en los hornos a temperaturas por encima de los 800°C, especialmente en las zonas de sinterización (1400-1600°C) y las zonas de enfriamiento (600-800°C). Las partes evaporadas de los álcalis son transportadas por los gases del horno dentro de las zonas de baja temperatura. Entonces, los compuestos y los componentes disociados reaccionan con otros compuestos de los gases del horno, polvo y materia prima, lo cual resulta en la formación de sulfatos de álcalis $(K, Na)_2SO_4$, cloruro de álcalis KCl , $NaCl$, carbonatos de álcalis $(K, Na)_2CO_3$, sulfatos de calcio y sales binarias $(Na, K)_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$. A temperaturas de gases de 800-1200°C, estos compuestos son depositados sobre las partículas de la materia prima, la cual actúa como centro de condensación. Algunos compuestos también condensan sobre las partículas de polvo y son transferidas junto con la materia prima a las zonas de alta temperatura y regresan con los gases del horno. Debido a este proceso cíclico, la concentración de álcalis en el horno es incrementada y esto continúa hasta que la cantidad total de álcali circundante introducida dentro del horno llegue al equilibrio con la cantidad total de álcali retirada⁽³⁷⁾.

La cantidad de álcalis contenida en la harina para clinker de cemento es especialmente importante, ya que la cantidad de álcalis presente en la harina para clinker es la principal causa del daño a los refractarios de la zona de sinterización⁽³⁷⁾.

El efecto del daño de álcalis en el horno rotatorio de cemento ocurre en las zonas donde la temperatura excede 800°C y especialmente en la zona de sinterizado. Los álcalis reaccionan con sulfatos, formando sulfatos de álcalis, por ejemplo, Na_2SO_4 y K_2SO_4 . Si los álcalis y el SO_2 se encuentran en equilibrio estequiométrico, el exceso de sulfuro causa la formación de $CaSO_4$. Las reacciones ocurren de la siguiente forma⁽³⁷⁾:





Sin embargo, si la cantidad de sulfuro es insuficiente, los cloruros de álcalis son formados y se convierten en la principal causa de la corrosión de los ladrillos refractarios. Los álcalis pueden penetrar poros en los revestimientos refractarios en forma de vapor o líquido y reaccionan con el refractario formando nuevas fases minerales⁽³⁷⁾.

El desgaste del refractario no es siempre causado solamente por la formación de nuevos compuestos. Los compuestos de álcalis luchan por penetrar en los poros en la superficie de trabajo del refractario (cara caliente) y difunden dentro de sus capas más profundas en proporción al gradiente de temperatura. Esto conlleva a cambios en muchas características (coeficiente térmico de expansión lineal, conductividad térmica) y empeora marcadamente la resistencia a altas temperaturas del refractario⁽³⁷⁾.

La infiltración de sales alcalinas, a menudo resulta en general en una densificación de la estructura del ladrillo, la cual se puede extender hasta el final de la cara fría del ladrillo, debido a la respectiva temperatura de solidificación/sublimación de las sales alcalinas (> aproximadamente 600°C). La formación de zonas de diferente grado de densificación puede desarrollarse, con lo cual la estructura del ladrillo se convierte evidentemente vulnerable al choque térmico. La infiltración de sales alcalinas en los ladrillos básicos, puede en caso de corrosión general dejar un enlace estructural debilitado o sencillamente que se pierda. Microscópicamente, esto puede resultar en una estructura del ladrillo desmoronada con una cantidad considerable de grietas. Por ejemplo, en caso de un exceso de suministro de componente ácidos (principalmente Cl y SO₃) comparados con los básicos (principalmente Na₂O y K₂O) hay una reacción preferencial con las fases de CaO inherentes al ladrillo y con el MgO del ladrillo, respectivamente, lo cual resulta en una corrosión del enlace estructural⁽³⁷⁾.

Otra posible consecuencia de la infiltración de sales alcalinas, es la corrosión de algunas partes del ladrillo por zonas; esto es causado por un agresivo sobrecalentamiento de las sales alcalinas líquidas. Usualmente, la formación de grietas y el desconchado pueden ser observados en el degeneramiento de algunas zonas del ladrillo. Inclusive, la combinación de infiltración de las sales alcalinas con el esfuerzo de la carga mecánica generado por la simple rotación del horno puede causar la formación de grietas⁽³⁷⁾.

Algunos indicios que se repiten, cuando el fenómeno de ataque por sales de álcalis se hace presente sobre los ladrillos refractarios son, aquellos en la cual la estructura del ladrillo se encuentra altamente o totalmente densificada, debido a que las sales alcalinas se infiltran llenando poros parcialmente hasta la cara fría. La cara caliente del ladrillo en ocasiones ya no existe o el área alrededor de ella es muy frágil y tiende al desmoronamiento a causa de la aparición de numerosas grietas localizadas en forma paralela a la superficie de la cara caliente. Las grietas y superficie de fractura a menudo son cubiertas con cristales de sales alcalinas⁽³⁷⁾.

La infiltración de sales alcalinas, reduce significativamente la flexibilidad del ladrillo refractario e incluso también su conductividad térmica, lo cual provoca que se presenten temperaturas elevadas en la coraza del horno rotatorio⁽³⁷⁾.

3.2.6. Sobrecalentamiento infiltración termomecánica de clinker fundido

Una posibilidad de desgaste termo-mecánico es el sobrecalentamiento por infiltración de clinker fundido dentro de la estructura del ladrillo. Normalmente, el clinker fundido se infiltra solo unos milímetros. La infiltración profunda de unos cuantos centímetros es siempre el resultado del sobrecalentamiento. La infiltración por clinker fundido, usualmente ocurre solamente en la zona de la cara caliente del ladrillo refractario y en contraste a la infiltración por sales alcalinas no alcanza la cara fría del final del ladrillo. Basado en la profundidad de la infiltración comparada con el espesor restante del ladrillo es posible definir la extensión del sobrecalentamiento.

El sobrecalentamiento más la infiltración del clinker fundido, resulta en la densificación y la corrosión de la matriz (granos de la matriz de enlace) del ladrillo refractario. Principalmente, hay una formación de poros grandes y la coagulación del material fino.

A causa del llenado del poro en la mayoría de los casos con fundente vítreo solidificado, la flexibilidad mecánica de la estructura del ladrillo es drásticamente disminuida. El resultado de este efecto, es la formación de grietas en las áreas infiltradas o el desconchado paralelo en la cara caliente de la parte del ladrillo infiltrado cercana a la interfase infiltrada y no infiltrada del material del ladrillo.

3.3. Efecto de la formación de costra de clinker en el revestimiento refractario del horno rotatorio para cemento

La formación de una costra estable, es considerada uno de los atributos más importantes en los refractarios de las zonas de transición y sinterizado en un horno rotatorio. Dicha costra, protege al revestimiento refractario de sobrecargas térmicas e infiltración de sales o fases líquidas de clinker, además de que ésta forma una protección contra la pérdida de temperatura del clinker calcinado⁽¹⁸⁾.

La costra, es una masa de clinker o partículas de polvo que se adhiere a la cara caliente del ladrillo colocado en el horno rotatorio, teniendo cambios de estado de líquida o semilíquida al estado sólido. La composición química y el conjunto de fases de la costra se asemejan mucho a aquellos del clinker. Las partículas de clinker solidificadas primeramente, se adhieren a la superficie del refractario y continua creciendo siempre y cuando la temperatura superficial de la costra está por debajo de la temperatura de solidificación de las partículas. La formación de costra de clinker, es dominada por la generación de fase líquida durante la transformación química de la materia prima a alta temperatura. La formación de costra cesará cuando la superficie alcanza la temperatura de solidificación⁽¹⁸⁾.

La formación de costra estable, es una protección para el revestimiento refractario; su formación depende primeramente en la temperatura así como de la cantidad y viscosidad del clinker líquido, de la tensión superficial con mojabilidad en los sólidos, además aunado a estos factores se le suman la composición y la textura del ladrillo, el gradiente de temperatura del ladrillo en operación, de la condición del horno y la operación en práctica. Hay menos formación de costra cuando la reactividad del refractario con el clinker es baja. La habilidad del rápido desarrollo de una costra estable no solo beneficia a la vida del revestimiento, si no también reduce la pérdida del calor a través de la coraza. Tres casos deben de ser considerados^(18, 38-39):

- (1) La costra es estable con cierto espesor, lo cual es normal en la zona de quemado del horno rotatorio para cemento. En este caso, el esfuerzo en los revestimientos refractarios es el más bajo gracias a la protección que brinda la costra.
- (2) La costra es inestable, lo cual provoca muy altos esfuerzos en el revestimiento. El desgaste en el revestimiento se lleva a cabo discontinuamente debido a la caída de trozos de costra, con lo cual probablemente se vendrán también partes del refractario que han sido debilitadas por los esfuerzos en el horno. Este caso, es típico en la entrada de la zona de transición e inclusive en el lado de descarga.
- (3) Se forma poca costra debido a temperaturas demasiadas bajas. Esto, es típico en la zona de transición baja y hay usualmente un continuo desgaste a causa de la abrasión.
- (4) En otros casos, puede suceder que la costra no se forme debido a problemas en la operación del horno y por las características de la materia prima y del refractario. El desgaste, entonces ocurre a través de la división de pequeñas piezas del ladrillo y a través de la abrasión de las partes débiles o el deterioro de la microestructura del ladrillo originado por una fuerte infiltración.

3.3.1. Formación de costra de clinker en la zona de quemado del horno rotatorio para cemento

Los ladrillos refractarios usados en la zona de quemado, deberían de ayudar a formar una costra rápidamente al empezar a reaccionar con la carga (harina cruda de clinker) pero no en una manera que sea corrosiva para ellos. Deberían de mantener la costra a través de las condiciones cambiantes en el horno como también durante los subsecuentes encendidos y apagados. Además, si la costra se perdió por cualquier razón, el ladrillo debe ser capaz de soportar las condiciones de operación en el horno y formar rápidamente una nueva costra⁽¹⁸⁾.

Las diferentes etapas en la formación y la disminución de la costra son^(18,38): (1) la química-absorción en la superficie del refractario del material calcinado, conteniendo un cierto porcentaje de fase líquida, la cantidad dictada por las condiciones térmicas y químicas que predominan en esta zona; (2) infiltración de componentes de clinker líquido y después polvo y especies gaseosas; (3) penetración y reacción con el ladrillo; (4) solidificación de infiltraciones en función del gradiente térmico predominante; (5) soporte mecánico y crecimiento de la costra; (6) aumento de esfuerzos internos en parte debido al incremento en peso de la costra; (7) la caída eventual y desgaje de la costra debido a la erosión, impacto, esfuerzos, la desintegración de la fase C_2S y el ataque de álcalis.

La costra de clinker en la zona de quemado, muestra una superficie irregular con un máximo de espesor de 50 centímetros, después de que el horno ha parado^(18,40). Se observa que la costra está fuertemente unida al ladrillo y es difícil de removerla en algunas áreas pero en contraste en otras áreas no está adherida, por lo tanto es fácil su removido. La razón de este fenómeno no es clara, pero en las áreas con poca o ninguna adherencia puede suceder por las siguientes razones^(18,41):

- (1) La temperatura de la interfase entre el ladrillo y la costra es disminuida por la formación y crecimiento de la costra. El enlace o unión entre el ladrillo y la costra es roto por sus diferentes velocidades o índices de expansión térmica.
- (2) Considerando el diagrama de fases CaO-SiO_2 , el principal componente del clinker de cemento 3CaO.SiO_2 es metaestable a bajas temperaturas. Cuando esta fase es expuesta a una temperatura menor que 1250°C , la fase 3CaO.SiO_2 se descompone en CaO y 2CaO.SiO_2 . Esto colapsa la estructura de la costra y destruye el enlace entre la costra y el ladrillo.
- (3) La resistencia original del enlace entre la costra y el ladrillo es bastante débil, por lo tanto, es fácil de romperse.

Dependiendo del espesor y la característica de la porosidad de la costra formada, la temperatura de la cara caliente del ladrillo cuando está en la posición de suelo puede ser disminuida de 1450°C a 1235°C solamente con un espesor de costra aproximado a los 25 centímetros^(18,42).

Una costra típica en la zona de quemado⁽¹⁸⁾ puede estar compuesta volumétricamente de 35% de alita (C_3S), 15% de belita (C_2S), 10% de aluminato-ferrita (C_4AF), 5% de aluminato tricálcico (C_3A), 35% de porosidad y en por ciento de masa 50% alita, 20% belita y 30% líquido (ferrita + aluminatos). Por supuesto que la presencia de mínimas fases incluyendo sulfuros, álcalis y cal libre es importante. La densidad aparente de la costra puede ser del orden de 2.0 g/cm^3 .

3.3.2. Factores que influyen en la formación de la costra de clinker

Los principales parámetros que influyen en la formación de la costra son⁽¹⁸⁾: mecánicos (el peso de la carga en el horno, elasticidad en la coraza de acero, la velocidad de rotación del horno); químicas (química de la carga, relación sílica y alúmina, por ciento de líquido en el clinker, viscosidad del líquido); atmósfera (velocidad del combustible, velocidad del flujo de aire, forma de la flama, temperatura de la zona de quemado, oxígeno en el horno).

Factores microestructurales^(2,3,18,33,44-50).

El rol de la microestructura del refractario ha sido examinado por muchas investigaciones sobre la porosidad y permeabilidad. Se ha demostrado, que diferencias en la porosidad del ladrillo refractario se manifiesta a sí mismo en diferentes niveles de adhesión de costra, pero desde que el control de la porosidad en un ladrillo es muy dependiente de la tecnología de manufactura del refractario (distribución del tamaño de partícula, compactación, presión, quemado) ningún análisis detallado está aún disponible en la literatura del dominio público.

Naturaleza del refractario^(18,51-62).

La compatibilidad de la formación de costra de clinker con los agregados o naturaleza del refractario está bien documentada. Los ladrillos de doloma en general parecen formar rápidamente la costra de clinker. Los ladrillos de doloma con más del 50% de reemplazo de doloma por magnesita tienen casi tan alta susceptibilidad a la adhesión como los ladrillos de doloma. Dentro de la categoría de los ladrillos magnesia-cromo hay varias diferencias notables, las cuales en algunos casos han sido atribuidas precisamente al grado de porosidad de varios ladrillos. El área de más baja adherencia fue encontrada sobre los ladrillos de base magnesia sintética sinterizada.

El factor térmico^(18,63-69).

Hay muchas influencias térmicas para tomar en consideración, como cambios repentinos en temperatura, variación de temperatura hasta 200°C debido a la rotación del horno con las muchas veces que se prende el horno al año, lo cual debe causar fatiga térmica. Estos factores térmicos están relacionados con los parámetros de control de la combustión: tipo de combustible, velocidad del combustible, carga térmica (velocidad de alimentación), forma de la flama, combustión incompleta del combustible pero incluso las características del ladrillo, resistencia al choque térmico y el control de la conductividad térmica más o menos el gradiente térmico.

El factor químico⁽¹⁸⁾:

Las influencias químicas están dictadas por la presencia de fase líquida en el clinker, la atmósfera del horno, la combustión y productos volátiles. Los primeros parámetros por ser considerados son el índice de la composición de la materia prima, como relación sílica, relación alúmina, índice álcali/sulfuro, por ciento de líquido en el clinker, índice de quemado. Las consideraciones esenciales son las siguientes:

- La capacidad de formar una costra depende de la relación sílica del clinker. Entre más baja sea la relación sílica más alta será la tendencia a formar costra.
- Incluso con el uso de ladrillos de doloma donde se desarrolla rápidamente la costra, ésta no se formará si la relación sílica es muy alta.
- Después de un cierto periodo de tiempo, inclusive los refractarios hechos de magnesita sintética de alto grado serán contaminados y eventualmente aceptarán la costra.
- Si uno realmente quiere costra que se adhiera rápidamente después de la instalación de un nuevo refractario, siempre es posible adicionar óxido de hierro a la materia mezclada para bajar la relación alúmina.
- Una buena adhesión de la costra será conseguida en la mayoría de los ladrillos refractarios básicos con un contenido de fase líquida en el clinker del orden del 30%.

El factor mecánico^(18,36,70-73):

Estos factores están relacionados con el diseño del horno y las consecuencias son la deformación de la coraza del horno, ovalidad, distorsión axial, esfuerzos mecánicos y termomecánicos como abrasión por la cama de clinker y otros esfuerzos debido a la diferencia de temperaturas entre la coraza y las llantas o a la distancia inadecuada entre los cojinetes de la coraza y el calibre de las llantas, etc. Todo esto influye los esfuerzos sobre el revestimiento refractario y por consiguiente la formación de la costra de clinker.

Capítulo IV

ANTECEDENTES

REFRACTARIOS BÁSICOS EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO Y EL ROL DE LA LIGA CERÁMICA EN EL REFRACTARIO

4.1. Introducción

Las materias primas minerales usadas en la industria refractaria son principalmente sólidos cristalinos no metálicos inorgánicos formados por procesos geológicos complejos. Sus propiedades son extensamente determinadas por la estructura cristalina y la composición química de sus constituyentes esenciales⁽⁷⁴⁾.

Algunos constituyentes principales en los cuales se fundamenta actualmente el desarrollo tecnológico refractario son magnesia (MgO), circonia (ZrO_2), circonato de calcio (CaZrO_3), espinela (MgAl_2O_4), hercinita (FeAl_2O_4), galaxita (MnAl_2O_4).

La combinación de estos compuestos ha sido la clave para el desarrollo de innovadoras formulaciones refractarias que han podido estar a la par con las grandes exigencias a las que son sometidos los revestimientos refractarios en el proceso de obtención del clinker para cemento.

4.1.1. Magnesita (MgO)

El nombre mineralógico que recibe la magnesita es periclase. Su alto punto de fusión de 2800°C , lo hace ser un compuesto ampliamente utilizado como materia prima para la elaboración de ladrillos refractarios.

La magnesita es un compuesto cerámico cristalino, de modo que los átomos se encuentran ordenados según una celda base que se repite una y otra vez formando una red cristalina. El enlace que se forma entre los átomos de magnesio y oxígeno es del tipo iónico, resultando por lo tanto de naturaleza fuerte y estable⁽⁴⁾.

La estructura cristalina de la magnesita en la que se encuentran ordenados los iones es una estructura cúbica centrada en las caras. Los iones oxígenos adoptan las posiciones de la red, mientras que los iones magnesio, mucho más pequeños (0.66\AA de radio frente a 1.40\AA de oxígeno) se colocan en los huecos octaédricos, dejando libres exclusivamente los huecos tetraédricos (Figura 4.1).

Este tipo de estructura se conoce como sal de roca, y no es exclusiva del óxido de magnesio, si no que otros muchos compuestos también la adoptan: CaO , SrO , BaO , CdO , MnO , FeO , CoO y NiO ⁽⁷⁴⁾.

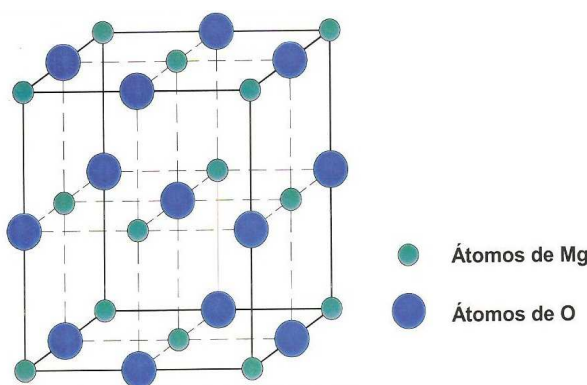


Figura 4.1. Estructura cristalina del óxido de magnesio⁽⁷⁵⁾.

Las propiedades físicas de los óxidos de magnesio varían según la naturaleza del material inicial del que se ha obtenido (pues raramente se encuentran tal cual como periclase en la naturaleza), el tiempo, la temperatura de descomposición térmica y las cantidades de impurezas presentes. Las principales propiedades del óxido de magnesio se derivan de su estructura cristalina y de la naturaleza de su enlace, y en general son: alta resistencia mecánica, alta resistividad eléctrica, alta refractariedad y alto punto de fusión (2800°C)⁽⁴⁾.

Los ladrillos refractarios de magnesita han sido ampliamente usados como revestimiento refractario en hornos de alta temperatura, debido a sus propiedades refractarias, tales como, un alto punto de fusión y una buena resistencia a la corrosión causada por las escorias básicas, además de que su costo es relativamente bajo. Sin embargo, estos ladrillos exhiben una alta expansión térmica, una alta conductividad térmica y una pobre resistencia al choque térmico⁽⁷⁶⁾. Para mejorar estos defectos, distintos aditivos son agregados dentro de los ladrillos refractarios de magnesita, tales como, cromo, corundum, espinela magnesita-alúmina y circonia⁽⁷⁷⁾.

Las principales fuentes de obtención de la magnesita son: el carbonato de magnesio; mineral llamado magnesita (MgCO_3), el agua de mar y las salmueras naturales.

Para la obtención de magnesita a partir de la magnesita, es necesario “quemar a muerte” dicho mineral a temperaturas superiores a los 1566°C para descomponer el carbonato y promover una forma densa de magnesita (periclase). Existen algunos depósitos de magnesita en Austria, Grecia, India China, Canadá y en otros lugares del mundo⁽⁵⁾.

Una gran porción de la magnesita utilizada en los ladrillos refractarios básicos se obtiene a partir del agua de mar y de las salmueras naturales. En el proceso de obtención de magnesita a partir del agua de mar, se trata el agua de mar con cal hidratada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para precipitar el óxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El precipitado de óxido de magnesio es filtrado, secado y calcinado en un horno rotatorio para obtener magnesita (MgO). Para

obtener un óxido de magnesio (98% MgO) de alta densidad, el producto obtenido en la calcinación inicial es compactado y calcinado nuevamente a temperaturas superiores a los 1900 °C^(5,75,78).

4.1.2. Circonia (ZrO₂)

La circonia pura (ZrO₂) es un compuesto altamente refractario debido a su alto punto de fusión de 2700°C. Esta ofrece un comportamiento químico y corrosivo inerte a temperaturas hasta alrededor de los 2000°C, una baja conductividad térmica, alta resistencia al desgaste. Sin embargo, su polimorfismo restringe su aplicación y uso en la industria cerámica. Durante un proceso de quemado, la circonia sufre un proceso de transformación de fases⁽⁷⁹⁾.

El cambio de volumen, asociado con estas transformaciones de fases hace el uso de la circonia pura imposible en muchas aplicaciones. La adición de algunos óxidos como el CaO, MgO y el Y₂O₃ dentro de la estructura de la circonia en cierto grado resulta en una solución sólida, la cual tiene una forma cúbica y no presenta transformaciones de fase durante el calentamiento y enfriamiento. Este tipo de material es llamado circonia estabilizada, convirtiéndose en un valioso refractario, además de un material usado como un cerámico ingenieril debido a su incremento en dureza y resistencia al choque térmico por su alta tenacidad a la fractura⁽⁷⁹⁾.

La circonia pura existe en tres fases cristalinas⁽⁷⁹⁾ a diferentes temperaturas como se muestra en la figura 4.2. A muy altas temperaturas (> 2370°C) el material tiene una estructura cúbica con una densidad de 6.27 g/cm³. A temperaturas intermedias (1170 a 2370°C) tiene una estructura tetragonal con densidad de 6.1 g/cm³. A bajas temperaturas (por debajo de 1170°C) el material se transforma en una estructura monoclinica con una densidad de 5.6 g/cm³.

La transformación de tetragonal a monoclinica es rápida y está acompañada por un incremento de volumen del 7 al 9%, lo cual causa un agrietamiento extensivo en el material. Este comportamiento destruye las propiedades mecánicas de los componentes fabricados durante el enfriamiento y por consecuente, hace a la circonia pura un material no usado en aplicaciones estructurales o mecánicas⁽⁷⁹⁾.

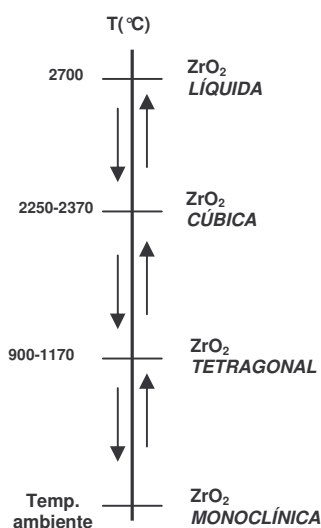


Figura 4.2. Representación de las transformaciones polimórficas de la circonia⁽⁵⁾.

La circonia pura existe en tres fases cristalinas como ya se mencionó con anterioridad, pero al estabilizarse, ésta tiene una estructura cúbica centrada en las caras, con los aniones localizados en la totalidad de las posiciones tetraédricas. De modo que hay cuatro cationes y ocho aniones por celda⁽⁷⁴⁾.

Este tipo de estructura se conoce como fluorita⁽⁷⁴⁾, y no solamente la circonia la posee, los compuestos cerámicos con la forma AX_2 , como el UO_2 , CeO_2 y la CaF_2 presentan dicha estructura (Ver figura 4.3).

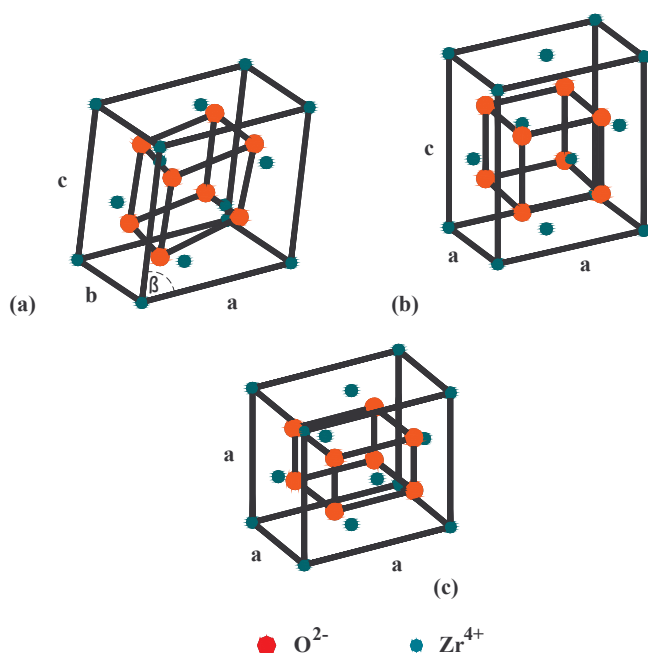


Figura 4.3. Representación esquemática del polimorfismo de la circonia: (a) monoclinica; (b) tetragonal; y (c) cúbica⁽¹²⁾.

En los ladrillos refractarios de dolomita y magnesia utilizados en los hornos rotatorios para cemento, mediante la adición de circonia de alta pureza se incrementa la propiedad de resistencia al choque térmico, esto es principalmente atribuido a la formación de microgrietas en la estructura, debido a la formación de un nuevo compuesto entre la calcia libre presente en el ladrillo y la circonia adicionada, el circonato de calcio ($CaZrO_3$)^(29,30). Durante el proceso de quemado del producto, la calcia de la dolomita, en el caso de los ladrillos de dolomita y la calcia de la magnesia, en los ladrillos de magnesia, reacciona con la circonia para formar el $CaZrO_3$. Esta reacción es expansiva y genera microgrietas en la estructura del ladrillo, las cuales sirven para disipar o absorber formas de energía de alguna propagación de grieta. Otro mecanismo que favorece la formación de microgrietas, es la diferencia entre la expansión térmica de los compuestos del ladrillo; circonato de calcio, circonia, dolomita y magnesia⁽⁵⁾.

Existen dos fuentes principales para la obtención de la circonia; la badeleyita, la cual contiene entre 80-90% en peso de ZrO_2 y algunas impurezas (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , etc.) y la principal fuente de obtención para la circonia, el circón (ZrSiO_4).

4.1.3. Circonato de calcio (CaZrO_3)

El circonato de calcio (CaZrO_3) se ha clasificado como material refractario debido a sus propiedades como alto punto de fusión (2300°C), resistencia al desgaste, choque térmico y estabilidad química.

El campo de aplicación que ha aprovechado al CaZrO_3 se basa, en su utilización como sensor para monitoriar procesos metalúrgicos y de refinería que implican altas temperaturas. En particular este compuesto ha sido usado para monitoriar niveles de oxígeno⁽³⁴⁾. Sin embargo, recientemente la aplicación del circonato de calcio (CaZrO_3) ha dado un giro importante, el cual está orientado hacia la industria cementera debido a que éste presenta características de estabilidad a altas temperaturas y no forma eutécticos de bajo punto de fusión al contacto con el clinker de cemento^(5,17,32).

En la figura 4.4 se muestra el diagrama termodinámico de este sistema donde se observa que el CaZrO_3 en solución sólida se presenta exactamente en 50% molar de CaO , de acuerdo a la siguiente relación estequiométrica.



Es generalmente reconocido que el circonato de calcio (CaZrO_3) existe en dos formas polimórficas, o- CaZrO_3 (CaZrO_3 ortorrómbica a baja temperatura) y c- CaZrO_3 (CaZrO_3 cúbica a alta temperatura). Sin embargo, la temperatura de transición reportada hasta ahora del o- $\text{CaZrO}_3 \leftrightarrow$ c- CaZrO_3 muestra mucha discrepancia. Como una aproximación se puede tomar esta temperatura como $2173 \pm 100^\circ\text{K}$ ⁽⁸⁰⁾.

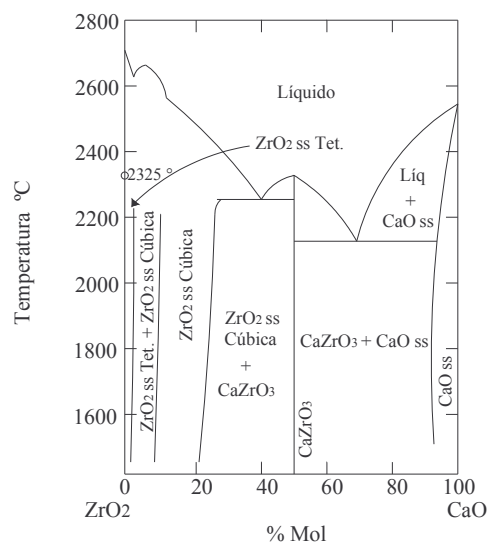


Figura 4.4. Diagrama termodinámico del sistema CaO-ZrO_2 ⁽⁸¹⁾.

La estructura cristalina del CaZrO_3 se basa en un sistema cúbico centrado en las caras en el que se localizan más de dos tipos de iones en la celda unitaria. Tanto la posición octaédrica como la tetraédrica están parcial o completamente ocupado por iones.

Este tipo de estructura se conoce como Perovskita, en la cual los iones Ca^{2+} y O^{2-} se combinan para formar una estructura cúbica compacta con los iones Zr^{4+} en los intersticios octaédricos⁽⁷⁴⁾.

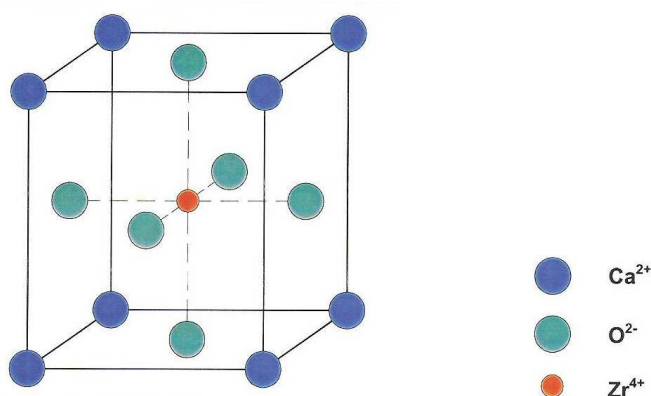


Figura 4.5. Estructura del circonato de calcio⁽⁸²⁾. Cada O^{2-} está rodeado por cuatro Ca^{2+} . En el centro de la celda unitaria cúbica centrada en las caras, el Zr^{4+} está octaédricamente coordinado a seis O^{2-} .

4.1.4. Espinela (MgAl_2O_4)

El sistema binario $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ indica que la fase espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4), es la única fase formada a temperaturas mayores a 1600°C que funde congruentemente a 2135°C y estequiométricamente contiene 28.2% en peso MgO y 71.8% en peso de Al_2O_3 . Dos reacciones eutécticas ocurren a 2050 y 1975°C respectivamente. La solución sólida del MgO y Al_2O_3 en la espinela MgAl_2O_4 es de 2 y 6% en peso respectivamente, a una temperatura de 1600°C . La solubilidad incrementa a 3 y 10% en peso, respectivamente, tanto la temperatura incrementa a 1700°C ⁽⁸³⁾.

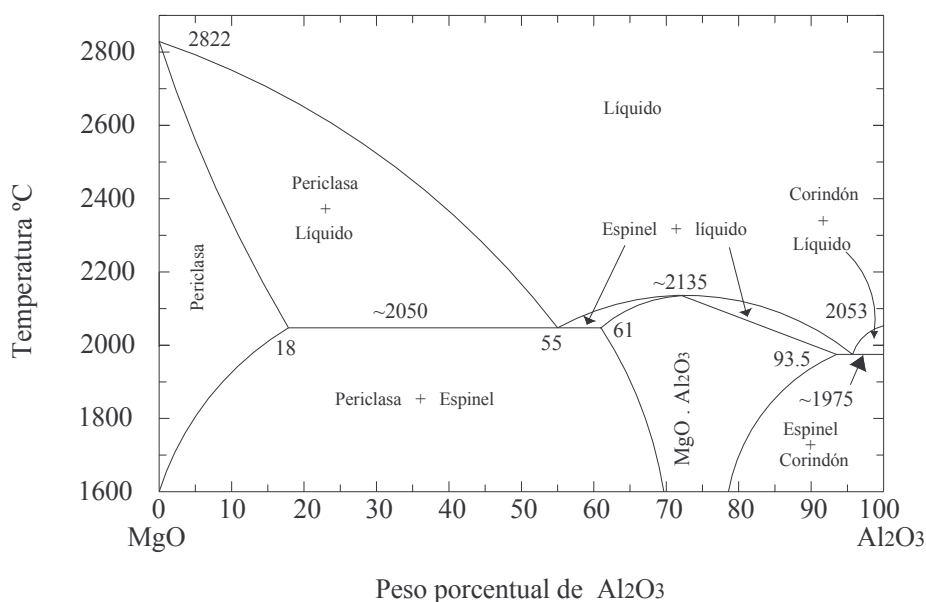


Figura 4.6. Diagrama de fase del sistema binario $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁸³⁾.

La celda unitaria para la espinela⁽⁸³⁾ del tipo 2-3 MgAl_2O_4 contiene ocho fragmentos de AB_2O_4 que contienen 32 aniones de oxígeno que forman una estructura cúbica centrada en las caras (figura 4.7).

Esta estructura contiene 64 sitios catiónicos divalentes ordenados tetraédricamente y 32 sitios catiónicos trivalentes ordenados octaédricamente de los cuales sólo 24 están ocupados⁽⁸³⁾. De acuerdo a esto, $\frac{1}{8}$ de los sitios catiónicos tetraédricos están ocupados por los iones de Mg^{2+} y $\frac{1}{2}$ de los sitios catiónicos octaédricos por los iones Al^{3+} . Por lo tanto, la espinela $MgAl_2O_4$ es capaz de mantener un gran número de cationes divalentes y trivalentes en solución sólida. Los cationes divalentes y trivalentes están limitados a aquellos con radio de 0.044-0.100 nm para poder ser acomodados en los sitios tetraédricos y octaédricos. El parámetro constante de la espinela estequiométrica pura $MgAl_2O_4$ está en el rango de 0.0808 y 0.810 nm, pero en práctica está en 0.80 y 0.84 nm a causa de la existencia de cationes “foráneos”⁽⁸³⁾.

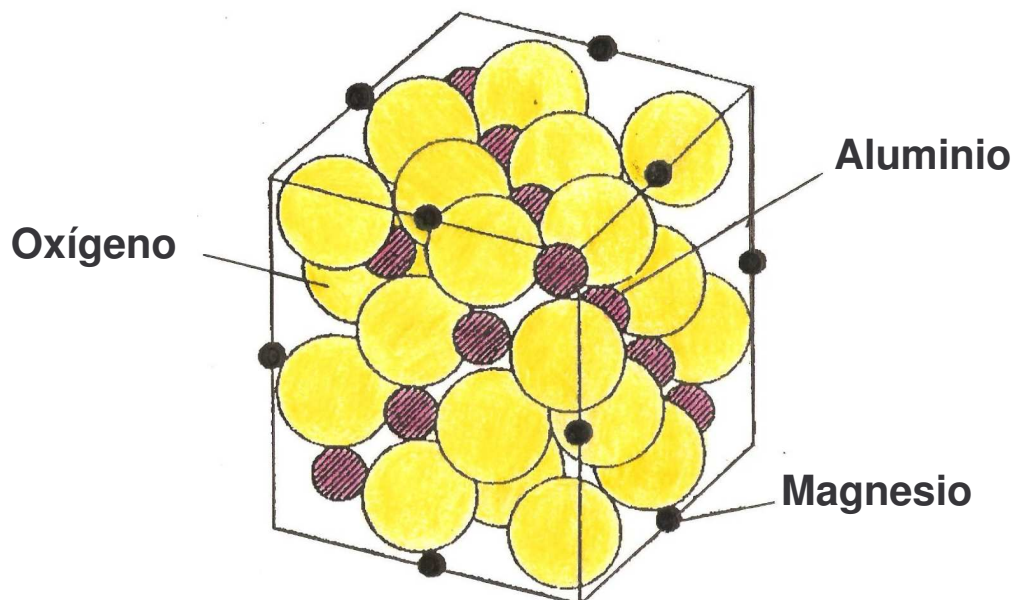


Figura 4.7. La estructura cúbica centrada en las caras de la espinela⁽⁴⁾.

Solamente a temperaturas de 1200°C empieza la reacción entre el óxido de magnesio y el óxido de aluminio. Esto significa que para obtener la espinela es necesario calentar a temperaturas más altas. En la figura 4.8(a) se muestra la reacción entre estos óxidos. Después de calentamiento a altas temperaturas se forma el $MgAl_2O_4$ en la superficie

como se muestra en la figura 4.8(b). Los enlaces deben romperse para que los átomos puedan migrar, tal vez a distancias considerables (en escala atómica). Iones como Mg^{2+} en el MgO y Al^{3+} en la Al_2O_3 son normalmente estudiados como si estuvieran atrapados en sus sitios dentro de la celda y por ello es difícil que se muevan en los sitios vacantes (los sitios adyacentes). Solamente a temperaturas muy altas estos iones tienen suficiente energía térmica que le permite salir de los sitios normales y migrar a través de los cristales⁽⁴⁾.

La nucleación del MgAl_2O_4 se acompaña por la reorganización de los iones de óxidos, además del intercambio de iones Mg^{2+} y Al^{3+} a través de la interfase entre los cristales MgO y Al_2O_3 . Para que ocurra la reacción posterior y crezca la capa de MgAl_2O_4 , la difusión de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} debe ocurrir a través de la capa ya existente de MgAl_2O_4 (figura 4.8(b)) con las nuevas superficies de reacción⁽⁴⁾.

En esta etapa hay dos interfaces de reacción entre MgO y MgAl_2O_4 y la que existe entre MgAl_2O_4 y Al_2O_3 lo que permite afirmar que la etapa que limita la velocidad, para la reacción posterior es la difusión del Mg^{2+} y del Al^{3+} en estas interfaces⁽⁴⁾.

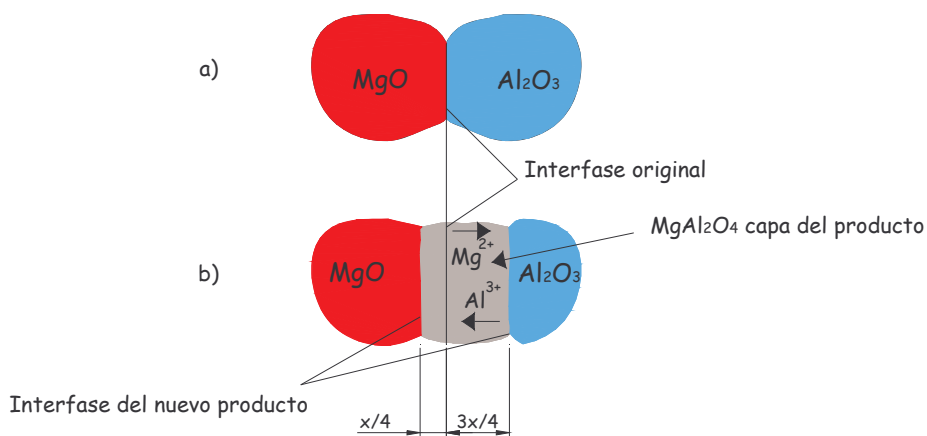


Figura 4.8. La reacción en estado sólido entre los óxidos MgO y Al_2O_3 ⁽⁴⁾.

La espinela natural MgAl_2O_4 no satisface los requerimientos para uso industrial. Hay generalmente tres métodos sintéticos para producir la espinela MgAl_2O_4 para el uso industrial⁽⁸³⁾, espinela fundida, espinela sinterizada y espinela calcinada. Estas espinelas pueden ser producidas con composiciones estequiométricas y ricas con MgO o ricas en Al_2O_3 . A continuación se resumirán algunas importantes propiedades fisicoquímicas de la espinela MgAl_2O_4 en comparación con la del Al_2O_3 y MgO .

La espinela magnesia alúmina es conocida en la industria refractaria por ofrecer una combinación deseable de propiedades mecánicas, químicas y térmicas a altas temperaturas.

La adición de espinela en los ladrillos de periclase mejora las propiedades de elasticidad y rigidez y por ende, la resistencia al choque térmico. La razón de este mejoramiento ha sido relacionada con la gran diferencia en el comportamiento de expansión térmica entre la magnesia ($13.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ de $25\text{-}1000^\circ\text{C}^{-1}$) y espinela ($8.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ de $25\text{-}1000^\circ\text{C}$). La diferencia de expansión térmica conduce a un esfuerzo tensil grande y el desarrollo de microgrietas alrededor de los granos de espinel, lo cual previene la propagación de la grieta generada por el choque térmico⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾.

La primera aplicación de los ladrillos magnesia-espinel (MgAl_2O_4) en un horno rotatorio data desde 1936. Sin embargo, fue hasta la mitad de los 70's cuando los manufactureros japoneses redescubrieron su uso para las áreas de revestimiento en los hornos rotatorios. Ya para la mitad de los 80's, se convirtieron en los revestimientos más innovadores para los hornos de cemento⁽⁸⁷⁾.

4.1.5. Hercinita (FeAl_2O_4)

La hercinita es un mineral que fue descubierto en el año 1847 en la localidad de Pardubice, Checoslovaquia.

La relación molar que presenta este compuesto es 1:1 entre la wustita (FeO) y la alúmina (Al_2O_3), presenta una temperatura de 1820°C , la cual es lo suficientemente elevada para considerar a este compuesto como un material refractario. En la figura 4.9 se presenta el diagrama de fases binario (% en peso) entre la wustita y la alúmina, donde se puede observar la fase hercinita⁽⁵⁾.

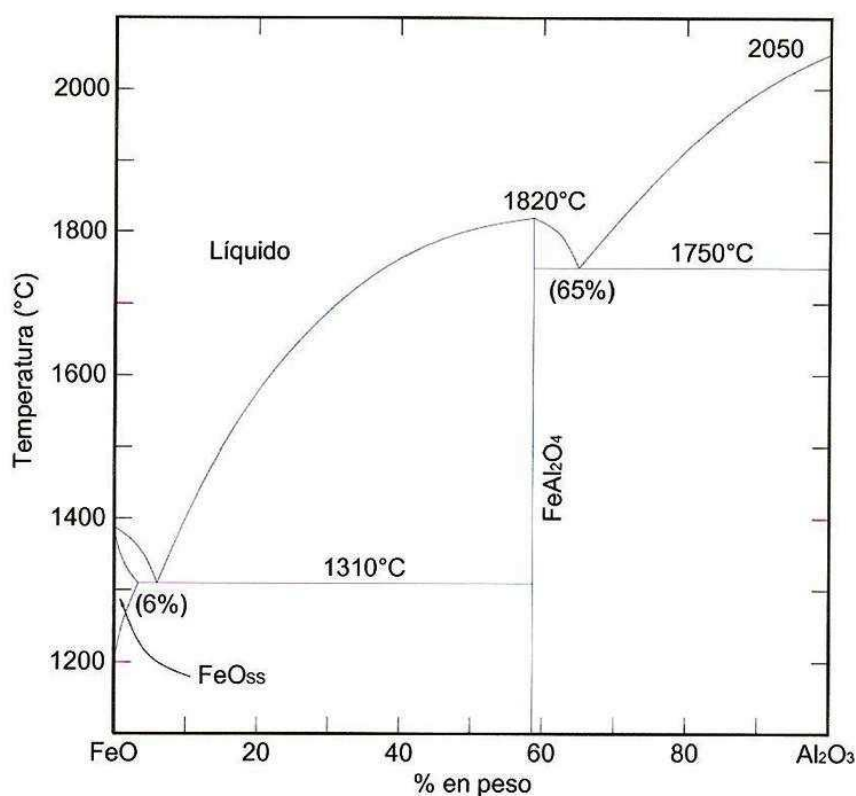


Figura 4.9. Diagrama de fases del sistema binario $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ^(5,88).

Este mineral forma parte del grupo espinel, los cuales contienen compuestos con la fórmula general $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$. Todos los miembros de este grupo muestran una estructura cúbica. La hercinita es llamada también espinel normal, lo cual significa que todos los cationes bivalentes (Fe^{2+}) se encuentran situados en los sitios tetraédricos y todos los

cationes trivalentes (Al^{3+}) en los sitios octaédricos de una estructura cúbica centrada en las caras construida por los iones de oxígeno⁽⁵⁾.

La hercinita en los últimos años ha estado siendo utilizada como aditivo en materiales refractarios⁽⁸⁷⁾. Para su uso refractario, la hercinita está siendo producida mediante forma sintética por electrofusión en un horno de arco eléctrico, obteniendo un material denso, con baja porosidad y con un tamaño de cristal grande, lo cual eleva la propiedad de resistencia a la corrosión y al ataque químico del producto refractario.

Pequeñas cantidades de hercinita se han adicionado principalmente a los ladrillos de magnesita creando un ladrillo refractario innovador y que ya opera en los hornos rotatorios para cemento con gran eficacia. La ventaja de utilizar este aditivo sobre el cromo utilizado en los ladrillos magnesita-cromo, es que además de que la hercinita no causa ningún problema ambiental, no se corroe por álcalis de cloro y es capaz de contrarrestar o desviar microgrietas en la microestructura del ladrillo⁽⁸⁹⁾. La hercinita es muy efectiva en el aumento de la flexibilidad de la estructura del ladrillo refractario, lo cual se traduce en una reducción considerable de la fragilidad, aún y cuando ésta es adicionada en pequeñas cantidades⁽⁷⁷⁾.

4.1.6. Galaxita (MnAl_2O_4)

El nombre mineralógico de la galaxita proviene de la localidad de Galax, Alleghany Co., Carolina del norte, donde fue descubierta en 1932.

La galaxita forma parte del grupo espinel, los cuales contienen compuestos con la fórmula general $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$. Todos los miembros de este grupo muestran una estructura cúbica, los iones de alúmina están localizados en los sitios octaédricos y los iones de Mn^{2+} están localizados en los sitios tetraédricos.

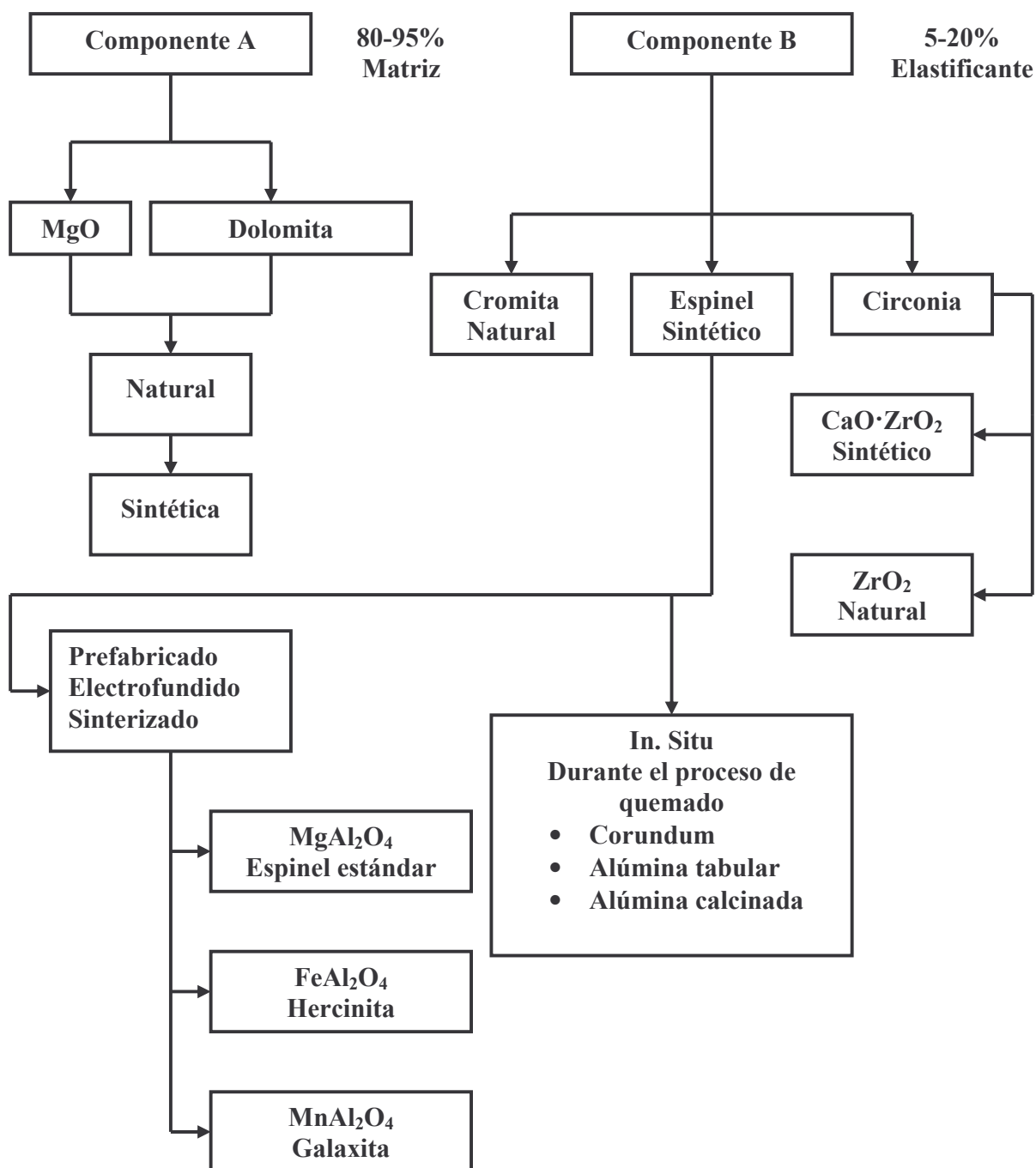
Recientemente, una nueva generación de ladrillos refractarios ha aparecido en el mercado refractario⁽⁸⁷⁾. Esta nueva generación se basa en el uso de los pseudo llamados espineles activos (hercinita y galaxita). Mediante el uso de la galaxita (MnAl_2O_4) en los ladrillos de periclasa, un incremento en flexibilidad y una alta resistencia a la corrosión son alcanzados.

La producción de galaxita se lleva a cabo por medio sintético mediante el proceso de electrofusión. La composición química de una galaxita pura es de 41% de MnO y 59% de Al_2O_3 y de una galaxita sintética es de 47-51% de MnO , 43-47% de Al_2O_3 , 2-4% de Fe_2O_3 , < 3% el resto.

4.2. El desarrollo de ladrillos básicos refractarios para la industria del cemento

La tecnología refractaria hasta el día de hoy, ha lanzado al mercado una serie de productos refractarios destinados al revestimiento de alto desempeño dentro de los hornos rotatorios para cemento. Esta tecnología, se fundamenta en el desarrollo de refractarios básicos (en los sistemas de hornos provistos de precalcinadores, más del 70% del revestimiento total está formado por materia prima refractaria básica), los cuales tienen como constituyente principal o fase primaria a la magnesita o doloma (estos dos componentes actúan como matriz refractaria y aproximadamente a través de la historia su porcentaje ha estado en rangos de 80-95 % en peso de la composición total). A partir de la magnesita o doloma, se inicia el desarrollo de una serie de combinaciones refractarias, mediante la adición de compuestos que actúan como fases secundarias (aproximadamente cantidades que van del 5-20% en peso de la composición total), los cuales permiten que la matriz refractaria magnesita o doloma desarrolle altas propiedades tanto químicas como físicas, que ayuden a contrarrestar los severos efectos presentes en los hornos rotatorios para cemento.

A continuación en el esquema 4.1, se muestran los componentes principales que a través de los años la industria refractaria ha usado para el desarrollo de ladrillos refractarios básicos destinados a la industria del cemento.



Esquema 4.1. El esquema muestra la materia prima refractaria usada a través de la historia para el desarrollo de los ladrillos refractarios básicos para su uso en los hornos rotatorios para cemento.

4.2.1. Ladrillos refractarios en base doloma

La dolomita posee una serie de propiedades únicas que la convierten en un material idóneo, el cual ha sido manufacturado para su uso en los hornos rotatorios para cemento por los últimos 50 años. Por un lado, su alto grado de refractariedad permite a los ladrillos en base dolomita resistir las temperaturas y tensiones que se producen en la zona de sinterización del horno rotatorio para cemento. Mientras que por otra parte, la resistencia a la corrosión por álcalis y por atmósferas reductoras, así como su capacidad para formar costra de clinker estable aunado al hecho que sus materiales no son tóxicos para el medio ambiente, constituyen algunas de las propiedades más destacadas de los ladrillos dolomíticos^(90,91).

La dolomita sinterizada, es usada para manufacturar los ladrillos básicos de doloma. Generalmente, estos ladrillos son quemados a temperaturas de 1700°C y están formados con granos de doloma de liga directa. Los granos de doloma son de alta pureza y son básicamente compuestos de cristales redondos de magnesita embebida en una matriz continua de cal, en la microestructura de un ladrillo de doloma, la periclase y la cal se distribuyen de forma homogénea. Es la fase CaO la que provee el enlace directo y es la responsable de las propiedades químicas del ladrillo. El ladrillo de doloma es un revestimiento básico para los hornos el cual exhibe excelente formación de costra de clinker y retención de la misma. La costra de clinker, es formada en virtud de la cal libre en el ladrillo que reacciona con los silicatos del clinker para formar una fase estable C_3S (alita). Es esta compatibilidad química con la química del cemento, la cual promueve la rápida formación de costra y un enlace refractario fuerte en la interfase ladrillo/costra. Además de las características altamente básicas, los álcalis no reaccionan con los componentes de la doloma (MgO y CaO), por lo que la doloma no es susceptible a la corrosión por álcalis. La doloma es incluso también altamente resistente contra las reacciones redox debido al fuerte enlace directo entre la periclase y la cal, además que el CaO es predominante y la única fase que puede reducirse es la C_2F (ferrita de calcio), la cual representa una pequeña porción en la matriz. Sin embargo, el sulfuro, cloro y dióxido de carbono reacciona con el CaO del ladrillo, lo cual puede resultar en la

pérdida de la resistencia del enlace, debido a que los compuestos formados por estas reacciones (CaCl_2 , CaS , CaSO_4 o CaCO_3) tienen un efecto de expansión volumétrica alta por lo que el ladrillo es destruido bajo altas cargas térmomecánicas. Debido a su extremadamente sensibilidad al agua y la humedad, lo que causa eventualmente el fallo del ladrillo refractario por desconchado, los ladrillos de doloma solo son usados en la zona de quemado bajo condiciones de operación estables⁽¹⁸⁾.

La formación de la costra de clinker en los refractarios de doloma ocurre por el siguiente mecanismo: este tipo de ladrillo, ofrece una gran cantidad de contactos de CaO con el clinker de cemento que contiene cerca del 20-40% de silicato dicálcico. El primer mecanismo de reacción es cuando la belita (C_2S) reacciona con la cal del ladrillo para formar alita (C_3S). La reacción de la cal de la doloma con el clinker incrementa la viscosidad del material fundido, de este modo estabilizando la costra en la superficie del ladrillo. La profundidad de penetración del clinker fundido en el ladrillo de doloma está limitada. La principal reacción es acelerada por la formación de líquido creado por los agentes fluxantes Fe_2O_3 y Al_2O_3 . Este líquido no participa en la reacción pero simplemente incrementa la movilidad del silicato dicálcico. En este caso, la movilidad de la belita permite que penetre y reaccione con el CaO en el ladrillo de doloma para formar zonas enriquecidas de C_3S en la interfase ladrillo-clinker y origina un enlace fuerte y seguro entre el clinker y el ladrillo de doloma. Esta costra protectora de clinker en la doloma, que consiste principalmente de alita y belita caracterizados ambos por temperaturas de fusión muy altas, de aproximadamente 2000°C para el C_3S y 2130°C para el C_2S , disminuye la carga térmica y química en el revestimiento refractario de doloma y la pérdida térmica en la coraza del horno rotatorio para cemento^(18,39).

En la práctica, la costra de clinker formada sobre el revestimiento refractario de los hornos rotatorios para cemento no siempre se mantiene durante su funcionamiento. Un choque térmico puede hacer peligrar dicha costra. Cuando la costra es desestabilizada, los ladrillos antes protegidos se ven de repente expuestos a un brusco cambio de temperatura, sufriendo así un choque térmico extremo⁽⁹⁰⁾.

4.2.1.1. Ladrillos refractarios en base doloma con adición de circonia

Durante mucho tiempo el uso de la dolomita estándar se limitó a la zona donde existía una costra estable y el choque térmico era mínimo, pues dicha costra estable proporcionaba al revestimiento de ladrillos una adecuada protección térmica. Sin embargo, a lo largo de los años se ha conseguido mejorar de forma notable la resistencia al choque térmico de los ladrillos de doloma, al haberse desarrollado calidades enriquecidas con circonia. Este material fue elegido por presentar apenas poca reacción con la dolomita y porque cuando reacciona forma circonato de calcio estable. La circonia posee una alta refractariedad y es resistente a la corrosión provocada por el clinker presente en los hornos rotatorios para cemento. Por ello, la calidad de la dolomita enriquecida con circonia muestra una considerable elasticidad térmica y en consecuencia, una resistencia al choque térmico excelente⁽⁹⁰⁾.

Los ladrillos de doloma que contienen circonia retienen todas las características favorables de los ladrillos de doloma pero ha sido mejorada tanto la resistencia al desconchado como la elasticidad térmica y la resistencia al choque térmico vía inclusión de un 2% de circonia. La adición de granos de circonia de alta pureza disminuye la extensión del enlace sólido directo debido a la formación de microgrietas dentro de la estructura, esta generación de microgrietas en la matriz del refractario interrumpen la propagación de grieta del desconchado a través del ladrillo. En otros sistemas cerámicos la incorporación de la ZrO_2 resulta en la formación de microgrietas atribuidas a la transformación de fase de la circonia. Pero en los ladrillos de doloma, la formación de microgrietas fue primeramente debido a la formación de un nuevo compuesto, circonato de calcio ($CaZrO_3$). Esta fase de reacción es desarrollada vía difusión de la cal en los granos de circonia. La reacción es de naturaleza expansiva y es esta expansión la principal causa de la formación de microgrietas en el ladrillo de doloma y no la expansión por una transformación de fase. Un segundo mecanismo de formación de microgrietas es debido a la diferencia en expansión térmica entre el circonato de calcio, circonia, calcia y magnesia, por lo que todo esto contribuye a la abertura de la matriz del

ladrillo. A cualquier velocidad, la formación de microgrietas resulta en el mejoramiento significativo de la resistencia al choque térmico de los ladrillos de doloma⁽¹⁸⁾.

Los ladrillos de doloma-circonia contienen pequeñas cantidades de cristales de CaZrO_3 no es químicamente reactivo cuando es quemado en presencia de compuestos de clinker de cemento. El circonato de calcio es estructuralmente estable durante el quemado y no pasa por transformaciones polimórficas. Sin embargo, los cristales de CaZrO_3 existentes en la interfase del clinker/ladrillo doloma-circonia pueden bloquear el contacto con la cal en los granos de la doloma con el clinker en áreas limitadas. Esto puede reducir más o menos el enlace entre el clinker y los granos de doloma, resultando en una resistencia a la adherencia más baja de la doloma-circonia que los ladrillos puramente de doloma⁽¹⁸⁾.

4.2.1.2. Ladrillos refractarios doloma-magnesia enriquecidos con circonia

En los ladrillos de doloma-magnesia que contienen circonia, una porción de la doloma es reemplazada por magnesia mientras se retiene el beneficio de la adición de circonia. Los granos de doloma son enlazados por la matriz de magnesia. La porción activa de partículas de doloma fina es sustituida con partículas considerablemente menos activas de magnesia para eliminar la influencia de los sulfuros, cloros y carbón sobre la doloma. Normalmente, un enriquecimiento de los finos con magnesia sinterizada, es seleccionado aproximadamente a una cantidad del 30%. Obviamente, el CaO de los ladrillos de doloma cerca de la interfase clinker/ladrillo reacciona con las fases de clinker dejando el MgO de los granos de doloma para aglomerarse en la interfase. Las fases líquidas en el clinker penetran en el ladrillo de doloma para promover sus reacciones y contribuir extensamente al transporte de masa para la formación de silicato de calcio. Se ha mostrado que por la relativa alta cantidad de fases líquidas en el MgO se aglomeran zonas en la interfase. El exceso de CaO en la interfase origina la formación de zonas de C_3S las cuales son altamente benéficas para la formación de costra⁽¹⁸⁾.

Como se dijo anteriormente, los ladrillos de doloma-magnesia enriquecidos con circonia consisten en agregados de doloma enlazados por la matriz de magnesita como también por el circonato de calcio. Cualquier reacción mutua entre las fases de clinker, MgO y CaZrO_3 no es observada. La adherencia efectiva aún se forma entre los granos de doloma y el clinker, pero con áreas de contacto reducidas. Estos ladrillos proveen una alternativa de costo efectiva en las zonas de transición baja de los hornos rotatorios para cemento⁽¹⁸⁾. En la tabla 4.1 se presentan algunas propiedades de los ladrillos refractarios en base doloma.

Tabla 4.1. Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base doloma lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento⁽⁹⁰⁻⁹²⁾.

Nombre del ladrillo	Sindoform K11103	Sindoform K11105	Sindoform K11132
Descripción del ladrillo	Dolomíticos	Dolomíticos con ZrO_2 modificados	Dolomíticos con ZrO_2
Composición química			
SiO_2	1.0	1.0	0.6
Al_2O_3	0.5	0.5	0.5
Fe_2O_3	0.8	0.8	0.8
CaO	59.2	58.0	48.0
MgO	38.5	37.0	48.0
ZrO_2	-	2.7	1.8
Densidad de bulto (g/cm^3)	2.77	2.83	2.90
Porosidad aparente Vol %	17	16	15
Permeabilidad (nPm)	35	20	3
Resistencia compresión en frío (N/mm^2)	60	45	50
Refractariedad bajo carga T_a ($^{\circ}\text{C}$)	>1700	>1700	>1700
Refractariedad bajo carga T_{o5} ($^{\circ}\text{C}$)	1400	1400	1500
Expansión térmica 1200°C	1.60	1.56	1.58
Resistencia al choque térmico 950°C/aire	25	>30	>30

4.2.2. Ladrillos refractarios en base magnesia

La magnesia es un importante material refractario básico y juega un importantísimo rol en la industria cementera, este material se ha utilizado en la zona de sinterización de los hornos rotatorios para cemento durante aproximadamente 65 años⁽⁹³⁾. Sin embargo, los ladrillos puramente de magnesia tienen una crucial desventaja para su uso en los hornos rotatorios para cemento; el material tiene muy alto el modulo de elasticidad y por lo tanto, muy baja resistencia a la fractura para ofrecer una resistencia suficiente a los esfuerzos mecánicos que prevalecen en los hornos rotatorios para cemento. Por lo cual, este material deberá ser modificado apropiadamente mediante el uso de aditivos para obtener las propiedades óptimas en servicio.

En el mercado de los materiales refractarios existe gran variedad de productos base magnesia, con porcentajes desde 60% hasta 95% de MgO, con adiciones de otros compuestos como CaO, ZrO₂, CaZrO₃, MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ y MnAl₂O₄, que varían desde un porcentaje pequeño hasta el 20%. La adición de estos compuestos, le confiere a la matriz de magnesia la suficiente elasticidad térmica y la adecuada resistencia al choque térmico para soportar las severas condiciones de operación de los hornos rotatorios para cemento⁽⁹⁰⁾.

La costra de clinker puede también ser desarrollada en los ladrillos de magnesia pero las características del área de contacto son diferentes comparada al ladrillo de doloma. La magnesia es la única fase que puede soportar el ataque termoquímico de las fases de clinker líquido. El clinker rico en CaO también origina una desestabilización de las fases del ladrillo y la formación de componentes de bajo punto de fusión como la “brownmillerita” (C₄AF), “mayenita” (C₁₂A₇) y la ferrita dicálcica (C₂F). Las fases líquidas del clinker de cemento pueden atacar a las fases secundarias en los ladrillos con base magnesia. Debido al bajo contenido de CaO de los ladrillos en base magnesia, solamente una delgada capa de contacto de la fase C₂S es formada. El desarrollo de una capa de C₂S entre el ladrillo y el clinker de cemento en la presencia de costra puede ser asumido como algo muy bien conocido. La conversión de γ - C₂S es favorecida por los

ladrillos de magnesia-espín por lo tanto, paros del horno con enfriamientos debajo de los 600°C parece no permitir la adhesión de la costra, aunque en muchos casos un cierto contenido de Al_2O_3 promueve la formación de costra⁽¹⁸⁾.

4.2.2.1. Ladrillos refractarios en base magnesita con adición de circonita

Los ladrillos de magnesita enriquecidos con circonita, hacen uso de la tecnología de la circonita como en los ladrillos de dolomita pero exhiben excepcionales propiedades de resistencia al choque térmico en comparación con los ladrillos de magnesita (tienen una resistencia al choque térmico comparable a los ladrillos magnesita-espín). Una pequeña adición del correcto tamaño de circonita complementa la alta calidad de la magnesita sinterizada. La refractariedad de este producto es sobresaliente y exhibe una favorable integridad química; éste no reaccionará con ningún constituyente de la corriente de gases dentro del horno y por lo tanto, es prácticamente aplicada a la zona de transición alta, aunque también puede ser considerada en la unión entre la zona de quemado y la zona de transición alta, donde el movimiento de la costra y la tendencia al choque térmico aceleran el desgaste del ladrillo. Mediante la adición de circonita en los ladrillos de magnesita, el fenómeno por corrosión por ataque de clínker de cemento debido a la formación de compuestos de bajo punto de fusión es evitado, ya que la circonita en presencia de CaO solamente puede formar la fase altamente refractaria circonato de calcio (temperatura de fusión 2340°C) y por el circonato de calcio así mismo, el cual no puede reaccionar más adelante porque se encuentra saturado de óxido de calcio. Fases de fusión no pueden ser formadas por una reacción de corrosión. En ladrillos de magnesita con adición de circonita, el compuesto de formación circonato de calcio es estable hasta temperaturas por arriba de los 1660°C en contacto con el clínker de cemento y ningún tipo de corrosión es observada (es decir, no se degenera con la formación de fases mineralógicas de bajo punto de fusión). Esta facultad hace que este tipo de ladrillo tenga una resistencia superior a los ladrillos magnesita-espín (MgAl_2O_4) en contra a la corrosión por el clínker de cemento⁽²⁹⁾.

El mejoramiento de las propiedades al choque térmico por la adición de circonia en el ladrillo en base magnesita, es atribuido principalmente por la formación de microgrietas debido a la formación de un nuevo compuesto circonato de calcio (CaZrO_3)⁽³⁰⁾. Durante el proceso de quemado del ladrillo, la cal de la magnesita reacciona con la circonia para formar circonato de calcio. Esta reacción es expansiva y es esta expansión la principal causa de formación de microgrietas, las cuales sirven para disipar o absorber energía de cualquier grieta propagada y resulta en la desviación de dichas grietas o la detención de las mismas. Este mecanismo incrementa la tenacidad a la fractura del ladrillo (la resistencia a la fractura del ladrillo es incrementada). La reacción es similar respecto a la formación de espinel “in. Situ” por la adición de alúmina al ladrillo de magnesita.

Además de la resistencia a la fractura, el enlace especial entre los componentes de la circonia y la matriz de magnesita alrededor de la circonia, también incrementa la resistencia del ladrillo. El enlace entre el circonato de calcio y la periclase es claramente reconocido, éste es un desarrollo especial de un enlace directo altamente elástico⁽⁹⁴⁾.

La medida en que los granos de circonia son convertidos a circonato de calcio depende del tamaño de grano de la circonia, temperatura de quemado y la disponibilidad del CaO para reaccionar con la circonia.

Un mecanismo secundario de formación de microgrietas se encuentra en la diferencia de expansión térmica entre el circonato de calcio, circonia y la magnesita^(29,30). Las curvas de expansión térmica se muestran en la figura 4.10.

La utilización de los ladrillos magnesita-circonia en los hornos rotatorios para clinker de cemento por su excelente resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión por sales de álcalis (K_2SO_4 , KCl) incluye la zona de transición alta. Además, su utilización se extiende y puede ser una alternativa efectiva en costo en la zona de transición baja, debido a su excelente resistencia al ataque por clinker de cemento y por su desempeño en operaciones que incluyen procesos a altas temperaturas a consecuencia de las materias primas o al tipo de combustible usado⁽⁴⁾.

Los ladrillos magnesia-circonia han sido utilizados en la zona de sinterización, sólo en el caso donde la operación del horno rotatorio es intermitente y los ladrillos dolomíticos no son la mejor opción de revestimiento debido al elevado potencial de hidratación de estos ladrillos⁽⁴⁾.

Una potencial desventaja de este tipo de producto es la alta conductividad térmica, particularmente en el caso donde poca o ninguna adherencia de costra es generada.

Aunque la adición de circonia al ladrillo de magnesia incrementa el costo del producto final, el mejoramiento al choque térmico y una alta resistencia a álcalis y clinker de cemento, justifica económicamente el producto vía inclusión granos de circonia y más aún tomando en consideración los cambios tecnológicos dentro de la industria cementera en el mundo en el reciente periodo en el uso de combustible experimental⁽⁴⁾.

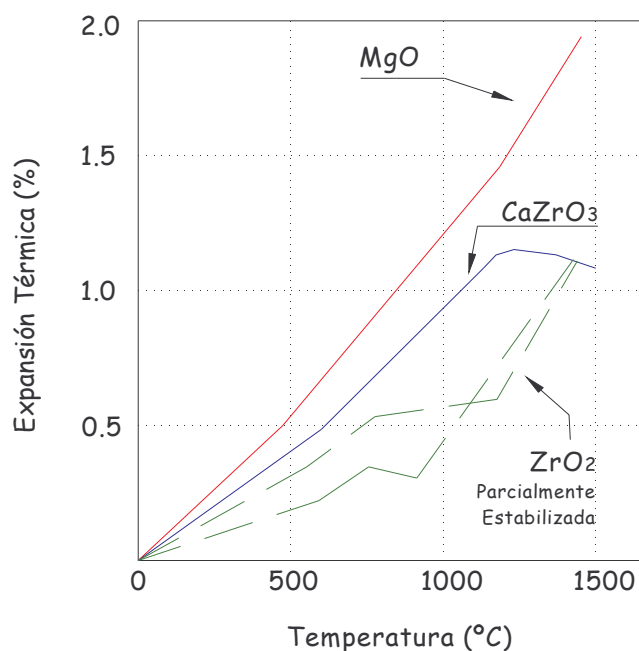


Figura 4.10. Curvas de expansión térmicas para los materiales basados en magnesia, dolomita y circonia⁽³²⁾.

En la tabla 4.2 se presentan las principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia enriquecidos con circonia.

Tabla 4.2. Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia enriquecidos con circonia lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento^(90,94).

Nombre del ladrillo	Permag HZ96	MAGNUM M1
Descripción del ladrillo	Magnesia con ZrO ₂ modificada	Magnesia con ZrO ₂
Composición química		
SiO ₂	0.5	0.4
Al ₂ O ₃	0.2	-
Fe ₂ O ₃	0.5	0.5
CaO	1.0	3-5
MgO	96.0	87-91
ZrO ₂	1.8	4-7
Densidad de bulo (g/cm ³)	2.97	2.75-2.90
Porosidad aparente Vol %	16	20-22
Permeabilidad (nPm)	3	-
Resistencia compresión en frío (N/mm ²)	50	45
Refractariedad bajo carga Ta (°C)	>1700	>1700
Refractariedad bajo carga To5 (°C)	>1700	-
Expansión térmica		
400°C		0.4
800°C		0.9
1200°C	1.65	1.5
Resistencia al choque térmico 950°C/aire	>30	-
Conductividad térmica(W/mk)		
300°C		3.7
700°C	5.0	2.7
1000°C	4.4	2.5

4.2.2.2. Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinela (MgAl_2O_4)

En los 70, se desarrollaron en Japón ladrillos de magnesia espinela-MA y se usaron en los hornos rotatorios de cemento, alcanzando duraciones de un 50 a 100% superiores a las obtenidas con los ladrillos de cromo magnesia de ligado directo. Actualmente, diversos fabricantes en todo el mundo ofrecen este tipo de refractario. Las cualidades de la magnesia espinela-MA han quedado comprobadas: se ha aumentado la disponibilidad del horno y se ha disminuido considerablemente el consumo de refractario. Su principal uso se sitúa al final de la entrada y la salida de la zona de sinterización, pero algunos hornos las emplean a lo largo de toda la zona de sinterización⁽⁹³⁾.

Hay un amplio abanico de calidades de espinela-MA. Se ofrecen ladrillos que contienen entre un 5 y un 25% de espinela-MA, combinados con magnesia sinterizada con distintos contenidos de FeO ⁽⁹³⁾.

La proporción de espinela-MA puede consistir, bien en una adición de espinela-MA sintética pura, o bien producirse por la reacción de una adición de alúmina durante el proceso de quemado (in. Situ.). Los productos de bajo costo con bajos contenidos de espinela-MA contienen magnesia sinterizada rica en hierro, en contraste a los productos de alto desempeño, que contienen altas proporciones de espinela-MA sintética y magnesia sinterizada muy pura. Hasta la fecha, los productos se han clasificado y diferenciado exclusivamente por sus generaciones de desarrollo: los ladrillos con espinela-MA de reacción pertenecen a la 1ª generación (in. Situ.). Mientras que aquellos con espinela-MA sintética sinterizada pertenecen a la 2ª generación. Las generaciones 3ª y 4ª aparecieron y se desarrollaron a través de alteraciones intencionadas de la microestructura⁽⁹³⁾.

La adición de la espinela (MgAl_2O_4) imparte alta resistencia al choque térmico al ladrillo de magnesia y una alta tenacidad a la fractura, es decir se mejora la elasticidad y la rigidez del ladrillo. El consenso actual de opiniones, es que la razón fundamental de este mejoramiento es primeramente debido a la gran diferencia en el coeficiente de

expansión térmica entre el MgO ($13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de 0 a 1000°C) y la espinela MgAl_2O_4 ($7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de 0 a 1000°C). Durante el enfriamiento, a las temperaturas de producción en la región de 1650°C las diferencias de expansión térmica generan grandes esfuerzos tensiles alrededor de las partículas de espinela-MA causando microgrietas extensivas. Las microgrietas disminuyen la resistencia en general y la rigidez pero son incluso una barrera para la subsecuente propagación de grietas en servicio o permite el alivio de esfuerzos durante el calentamiento. La resistencia al choque térmico mejorada de los compuestos de MgO espinela-MA puede ser entonces atribuida a la red de microgrietas desarrolladas alrededor de las partículas de espinela-MA⁽¹²⁾. Además, mediante la adición de la espinela-MA se presenta una alta resistencia a los compuestos de álcalis ya que el sodio y aluminatos potásicos, los cuales pueden ser formados por la reacción del espinel magnesia-alúmina con los álcalis, tienen punto de fusión en exceso de 1650°C ⁽⁹⁵⁾.

Las propiedades termomecánicas de los ladrillos de magnesia espinela-MA se determinan principalmente por su contenido de espinela. La resistencia al choque térmico se ve mejorada hasta un 15% por la adición de espinela-MA. La conductividad térmica disminuye y alcanza casi el nivel de la espinela-MA pura. La estabilidad de la reacción se deteriora con el contenido creciente de espinela-MA; además, los costos de la materia prima son directamente proporcionales al contenido de espinela-MA. La óptima proporción de las propiedades anteriormente citadas nos lleva a un contenido de espinela-MA del 13 al 17%. En base a esto, se desarrolló el ladrillo “PERELL HA 35”. Adicionalmente, se modificó la microestructura (3^a generación) para lograr, con el menor contenido de espinela, un producto muy reactivo y de alta resistencia al choque térmico, así como una baja conductividad térmica⁽⁹³⁾.

De los estudios realizados en las paredes de los hornos de los diferentes tipos de desgaste que aparecen durante el funcionamiento, muestra que los ladrillos de magnesia espinela-MA a menudo fallan debido a las severas condiciones de ataque por reacciones químicas y a las infiltraciones de los productos de reacción⁽⁹³⁾.

El desgaste termoquímico aparece cuando los ladrillos de magnesita espinela-MA se utilizan en la zona de sinterización. En este caso, cuando existen sobrecalentamientos o altas cargas térmicas permanentes y alta fase líquida, la espinela-MA reacciona directamente con el CaO libre. Sumándose a las reacciones de los productos sólidos, se produce un aumento de las fases de menor punto de fusión que causan la corrosión de la espinela-MA y la recrystalización de la matriz de magnesita. En tales casos, la duración de los ladrillos de magnesita espinela-MA es baja⁽⁹³⁾.

El mecanismo de corrosión química de los ladrillos refractarios magnesita con adición de espinela-MA por el clinker de cemento es el siguiente⁽¹⁸⁾:

El principal constituyente de los ladrillos magnesita espinela-MA que es el MgO puede coexistir con todos los minerales principales del clinker de cemento, ejemplo, alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y brownmillerita (C_4AF). La periclase no reaccionará con ninguno de estos minerales, pero será disuelta en el material fundido $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ que forman eutécticos de bajo punto de fusión por debajo de los $1350^{\circ}C$ con el MgO. Estos 4 componentes que contienen mezclas son el medio de penetración dentro de los límites de grano y agregados de MgO y pueden formar solamente posibles conexiones entre los agregados de MgO y el clinker de cemento. De hecho, este proceso puede considerarse como el proceso de sinterizado en presencia de fase líquida con todas las características del fenómeno típico del sinterizado.

El espinel magnesita-alúmina, el cual es el segundo mayor constituyente del ladrillo no puede coexistir ya sea con la cal o silicato tricálcico. Normalmente el espinel $MgAl_2O_4$, se descompone por la acción del clinker (la reacción de la espinela con la cal libre y C_3S son las más intensivas), para dar como producto de reacción varios aluminatos, principalmente gellenita $C_{12}A_7$ (p.f. $1455^{\circ}C$); las reacciones pueden ser ilustradas con las siguientes ecuaciones:



Este fenómeno es favorable para la vida del refractario bajo condiciones normales de operación, ya que la temperatura de fusión de los aluminatos formados prácticamente es la misma que la máxima temperatura del horno. En este caso, los aluminatos formados penetran algunos milímetros donde solidifican, sellando poros y deteniendo la penetración de otros agentes nocivos. Este mecanismo hace que los refractarios magnesia-espinel (MgAl_2O_4) tengan una alta resistencia a la corrosión⁽³²⁾.

Sin embargo, bajo la acción de los sobrecalentamientos o altas cargas térmicas permanentes, la temperatura del horno aumentará por arriba de los 1500°C . Dependiendo de la temperatura y tiempo de exposición, los aluminatos formados penetrarán más profundamente densificando y destruyendo el espinel (MgAl_2O_4) provocando el desconchado estructural⁽³²⁾.

Las reacciones que se llevan a cabo entre las fases de clinker y el ladrillo magnesia espinela-MA son importantes para definir el mecanismo de formación de costra de clinker en este tipo de ladrillo; a consecuencia de las reacciones descritas con anterioridad el MgO es liberado de la espinela-MA y más fases líquidas son formadas en el sistema. La espinela-MA entonces es consumida por la cal o silicato tricálcico para formar C_2S (belita) en la interfase. Esto puede explicar porque la capa adyacente de clinker al ladrillo es substancialmente enriquecida en belita. Suficiente espinela-MA fina en la matriz del ladrillo consume algo de cal de la materia prima para formar belita, lo cual no deja suficiente cal para una conversión completa a alita cerca de la interfase de clinker/ladrillo magnesia espinela-MA. La reacción entre la espinela-MA y el clinker no forman ninguna conexión sólidas a altas temperaturas a causa de los bajos puntos de fusión de los eutécticos del sistema. Alguna cantidad de espinela-MA fina en el ladrillo es necesaria para mejorar la formación de la fase líquida en la interfase ladrillo clinker⁽¹⁸⁾.

La relación sílica también tiene un efecto significante en la resistencia a la adherencia del ladrillo magnesia espinela-MA pero entre más alta sea la relación sílica menos es la resistencia a la adherencia. Es lo contrario en el ladrillo doloma⁽¹⁸⁾.

La influencia de la temperatura en la resistencia a la adherencia de la espinela-MA es muy substancial solamente en el caso de que la relación sílica sea baja de 2 y temperatura alta de 1550°C. Entre más baja es la relación de sílica mayor es la cantidad de la fase líquida de clinker, una gran cantidad de fase líquida en el clinker penetra en el ladrillo y disocia la espinela-MA fina para formar más líquido⁽¹⁸⁾.

Por otra parte, la principal causa de desgaste en los ladrillos magnesia espinela-MA es la infiltración de sales. Debido al gradiente de temperatura a través del revestimiento y de la estructura porosa, resulta inevitable la condensación de sales en algunas zonas particulares del ladrillo. Cuando la relación molar álcalis/sulfato es próxima a 1, no hay reacciones químicas con el material refractario (infiltración inerte). Debido a ello los poros abiertos se rellenan y de este modo, la conductividad térmica y la resistencia al choque térmico cambian. La duración de los ladrillos de magnesia espinela-MA disminuye; pero a pesar de ello, es mejor que cuando están sometidos a tensiones termoquímicas. En caso de un exceso de álcalis, por ejemplo la relación molar álcalis/sulfato es >1 ; tan pronto como las sales se condensan en los poros, las espinelas-MA se reducen al reaccionar con las álcalis (infiltración reactiva). Esto causa cambios muy significativos en las propiedades de los ladrillos. De este modo, la duración del ladrillo de magnesia espinela-MA disminuye considerablemente (ver tabla 4.3)⁽⁹³⁾.

Otra importante desventaja de los ladrillos de magnesia-espinel (MgAl_2O_4) en la operación en el horno rotatorio para clinker de cemento, es el incremento de las temperaturas de costra debido a que normalmente no adhieren con fuerza la costra⁽⁹³⁾.

Debido a esta falta de formación de costra en los ladrillos magnesia-espinel (MgAl_2O_4), estos no han sido generalmente recomendados en la zona de sinterización del horno rotatorio para clinker de cemento; sin embargo, han encontrado un exitoso desempeño de operación en las zonas de transición tanto alta como baja, donde se presenta una costra inestable o inexistente⁽⁹³⁾.

Tabla 4.3. Diferentes mecanismos de desgaste en los ladrillos refractarios de magnesia espinela-MA en hornos rotatorios para cemento⁽⁹³⁾.

Desgaste termoquímico	Desgaste por Infiltraciones de la Atmósfera del horno	
Temperaturas >1400°C	Temperaturas <1400°C	Temperaturas >1400°C
Infiltraciones de clinker, libres de CaO, sin influencias de álcalis	Infiltraciones de Na, K, SO ₃ , CO ₂ Relación Álcalis/ SO ₃ =1	Infiltraciones de Na, K, SO ₃ , CO ₂ Relación Álcalis/ SO ₃ >1
No formación de sales Esquema de la reacción: $7MA + 12C = C_{12}A_7 + 7M$	Formación de sales NaCl, KCl, Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ No reacción MA + C	Formación de sales NaCl, KCl, Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ $7MA + 11C + (\text{alc}) = C_{11}(\text{alc})A_7 + 7M$
Formación de líquidos, corrosión de la espinela-MA y la recristalización de la matriz	Condensación de sal	Condensación de sal, formación de líquidos, corrosión de la espinela-MA
Cambio drástico de todas las propiedades	Incremento de la conductividad térmica, disminución de la resistencia al choque térmico	Cambio drástico de todas las propiedades
Desgaste rápido	Desgaste lento	Desgaste rápido

La industria refractaria ha desarrollado una serie de ladrillos de grado magnesia-espinela (MgAl₂O₄) de los cuales se enuncian a continuación; espinela primaria: (CaO/0.8, MgO/86.5, SiO₂/0.2, Al₂O₃/12.0, Fe₂O₃/0.5) excelente flexibilidad estructural, absorbe y disipa esfuerzos de choques térmicos y mecánicos, su aplicación se encuentra en la zona de transición alta; espinela secundaria: (CaO/1.5, MgO/91.5, SiO₂/1.3, Al₂O₃/4.7, Fe₂O₃/0.6) mejora sensiblemente la capacidad de adherencia de costra, decrementa la temperatura de la coraza, mejora la resistencia al choque térmico, su aplicación se encuentra en la zona de sinterizado cuando los ladrillos dolomíticos no son los adecuados por operaciones intermitentes del horno; espinela de baja permeabilidad: (CaO/1.0, MgO/90.1, SiO₂/0.3, Al₂O₃/5.0, Fe₂O₃/0.6) incrementa la resistencia del modo de desgaste causados por combustibles volátiles sólidos (álcalis, sulfuros y cloros), su aplicación se encuentra en cualquier zona del área de sinterizado la cual sufra de ataque

volátil); espinel de baja conductividad: ($\text{CaO}/1.2$, $\text{MgO}/89.4$, $\text{SiO}_2/1.4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/7.0$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/0.8$) decrementa la conductividad térmica mediante la adición de alúmina porosa a la magnesia de calidad estándar, esta adición provoca que durante el quemado del ladrillo se forme una red controlada de espacios o huecos dentro de la estructura del ladrillo, reduciendo la densidad⁽³⁰⁾.

En la tabla 4.4 se presenta la clasificación de algunas alteraciones presentes en los ladrillos magnesia-espinela (MgAl_2O_4) usados en la zona de transición.

Tabla 4.4. Clasificación de alteraciones para los ladrillos (magnesia-espinela-MA)⁽³¹⁾.

Mecanismo de alteración.	Apariencia del ladrillo afectado.	Fases formadas por la alteración.
Condensación de sales de álcalis.	Densificación principalmente en el lado de la cara caliente.	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, K_2SO_4 , KCl , NaCl .
Infiltración de CaSO_4 resultante de la reacción entre SO_3 y el cemento.	Densificación de la cara caliente.	CaSO_4 , $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl , NaCl , K_2SO_4 , C_{12}A_7 .
Migración de CaSO_4 resultante de la reacción SO_3 y el CaO del refractario.	Deterioro del lado de la cara caliente y la densificación del lado de la cara fría.	CaSO_4 , PbS , KCl .

En la tabla 4.5 y 4.6 se presentan las principales propiedades de los ladrillos de magnesia con adición de espinela magnesia-alúmina usados en la industria del cemento.

Tabla 4.5. Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinela-MA lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento⁽⁹⁰⁻⁹²⁾.

Nombre del ladrillo	PERELL HA 12	PERELL HA 35	PERELL H 45
Descripción del ladrillo	Magnesia Espinela-MA	Magnesia Espinela-MA	Magnesia Espinela-MA
Composición química			
SiO ₂	0.5	0.3	-
Al ₂ O ₃	4.5	10.0	14.0
Fe ₂ O ₃	0.4	0.4	0.5
CaO	1.0	1.0	-
MgO	93.0	88.0	85.0
Densidad de bulto (g/cm ³)	2.88	2.95	3.0
Porosidad aparente Vol %	17	16	15
Permeabilidad (nPm)	3	4	-
Resistencia compresión en frío (N/mm ²)	45	40	30
Refractariedad bajo carga Ta (°C)	>1700	>1700	>1700
Refractariedad bajo carga To5 (°C)	>1700	>1700	>1700
Expansión térmica 1200°C	1.46	1.41	1.9
Resistencia al choque térmico 950°C/aire	>30	>30	>30
Conductividad térmica			
700°C (W/mk)	4.2	3.8	3.0
1000°C (W/mk)	3.8	3.4	2.8

Tabla 4.6. Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinela-MA lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento^(17,87).

Nombre del ladrillo	ANKRAL R1 RADEX AS90S ANKRAL R19	ANKRAL R2 REXAL S EXTRA ANKRAL R17	ANKRAL RE
Descripción del ladrillo	Magnesia Espinela-MA	Magnesia Espinela-MA	Magnesia Espinela-MA
Composición química			
SiO ₂	0.3	0.2	0.5
Al ₂ O ₃	7.0	10.5	10.5
Fe ₂ O ₃	0.5	0.4	0.5
CaO	0.8	0.8	1.2
MgO	91.5	87.5	87.0
Densidad de bulo (g/cm ³)	2.96	2.94	2.90
Porosidad aparente Vol %	15	15	16
Resistencia compresión en frío (N/mm ²)	60	65	65
Refractariedad bajo carga Ta (°C)	>1700	>1700	>1700
Refractariedad bajo carga To5 (°C)	>1700	>1700	>1700
Expansión térmica lineal			
500°C	0.52	0.51	0.51
750°C	0.86	0.84	0.84
1000°C	1.21	1.2	1.2
Resistencia al choque térmico 950°C/aire	>100	>100	>30
Conductividad térmica			
500°C (W/mk)	4.5	4.3	4.3
750°C (W/mk)	3.5	3.5	3.5
1000°C (W/mk)	3.0	3.0	3.0

4.2.2.3. Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinelas activas hercinita (FeAl_2O_4) y galaxita (MnAl_2O_4)

Ha sido previamente establecido, que la formación de una microestructura con un “sistema de microgrietas” o “esfuerzos concentrados” pueden aumentar la flexibilidad del ladrillo y reducir los picos de esfuerzos, mediante el desvío de la dirección de propagación de grietas o la formación de ramales de propagación de grietas. En numerosas investigaciones, diferentes aditivos resultaron en un efecto de diferencias térmicas del ladrillo común de magnesia espinel-MA y en un sistema prefabricado de microgrietas y la formación de centros de esfuerzos después del quemado. De todas las posibilidades evaluadas, dos miembros del grupo espinel, hercinita (FeAl_2O_4) y galaxita (MnAl_2O_4) resultaron ser los más efectivos⁽⁸⁷⁾.

El efecto del común espinel-MA está basado primordialmente en la diferencia entre la matriz de magnesia y el espinel-MA, lo cual causa principalmente un incremento en la flexibilidad del ladrillo. El efecto de los espineles activos puede ser explicado como sigue⁽⁸⁷⁾:

- Más baja expansión térmica de hercinita y galaxita comparada a la matriz que se encuentra alrededor (diferencial térmico). Este es el principal efecto de flexión si el espinel-MA es usado como aditivo en los ladrillos básicos para cemento.
- Difusión de los iones Fe^{2+} y los iones Mn^{2+} dentro de la matriz de MgO .
- La difusión parcial de los iones Mg^{2+} dentro de los granos de hercinita o galaxita. De este modo los iones Mg^{2+} forman un espinel-MA local con un plus de MgO con la alúmina de la hercinita resultando en una expansión volumétrica adicional.
- La difusión de los iones Fe^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{2+} procede durante toda la operación de este proceso, por lo tanto el efecto de flexibilidad del espinel activo es mantenido durante toda la operación del proceso.
- Debido al proceso de difusión, un proceso de curación de grietas ocurre (cierre de grietas adyacentes).

Un incremento en la flexibilidad estructural y una resistencia alta contra la corrosión son producidos mediante la adición de espineles activos en el ladrillo de magnesita.

En el desarrollo del ladrillo refractario ANKRAL-Z1, la baja porosidad y permeabilidad resulta en un incremento en la resistencia a la infiltración combinado con una flexibilidad optimizada debido a la adición de los espineles activos, al igual que su destacada muy alta resistencia en caliente; en este caso tales propiedades fueron obtenidas mediante el uso de la tecnología de la hercinita (FeAl_2O_4). Debido a una distribución especial del grano y el uso de magnesita sintética sinterizada de alta pureza, un significativo incremento en la abrasión en caliente y resistencia a la corrosión fue también conseguida. La flexibilidad estructural es comparable al ya establecido ladrillo refractario ANKRAL R63 (ANKRAL ZE), el cual está basado en magnesita sinterizada enriquecida con hierro y hercinita, éste posee las propiedades de baja permeabilidad, muy buena flexibilidad mecánica y una excelente formación de costra de clinker⁽⁸⁷⁾.

Las características distinguidas de los ladrillos que contienen espinel activo son la extraordinaria alta flexibilidad que puede ser alcanzada con pequeñas cantidades de adición de hercinita debido a la formación intensiva de microgrietas y la alta resistencia a la abrasión⁽⁸⁷⁾.

Este nuevo producto de espinela hercinita y magnesita sinterizada⁽⁸⁹⁾, presenta un alto nivel de flexibilidad y ductilidad; por lo cual, este ladrillo puede ser usado en áreas donde se presentan severos esfuerzos termomecánicos, es decir donde no existe la formación de costra y en áreas donde se encuentran las llantas (elevados esfuerzos mecánicos), estos ladrillos también presentan una buena formación y retención de la costra de clinker. Además, este ladrillo contiene la resistencia en caliente similar a la del ladrillo magnesita-espinel (MgAl_2O_4) y una conductividad térmica cercana a la del ladrillo magnesita-cromita; por lo tanto temperaturas de coraza de aproximadamente 300-350°C y no tan elevadas como las que se presentan en los ladrillos de magnesita-espinel (MgAl_2O_4) mayores a los 400°C.

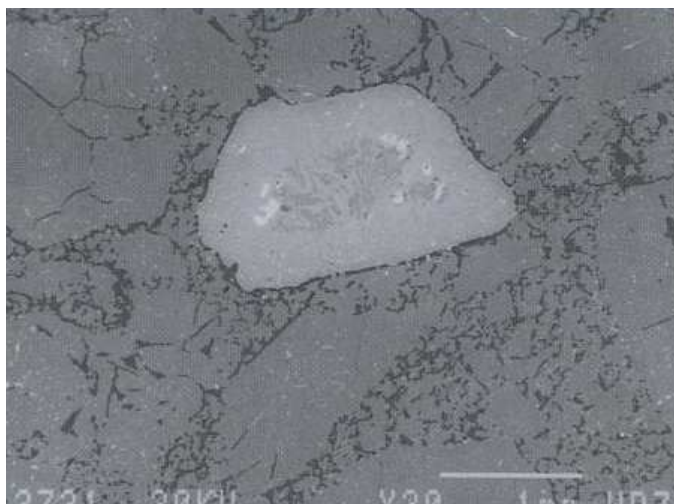


Figura 4.11. Microestructura del ladrillo magnesia-hercinita mostrando granos de hercinita (gris claro) y magnesia (gris oscuro). La porosidad (negra) es muy baja. Imagen en el modo de electrones retrodispersados⁽⁸⁹⁾.

Debido a estas características mencionadas y al hecho de contener magnesia sinterizada y pequeñas cantidades de adición de la espinela hercinita ($< 10\%$), el nuevo ladrillo libre de cromo magnesia-hercinita, tiene una muy atractiva relación de costo/desempeño.

Los ladrillos ANKRAL X2 son hechos de magnesia sinterizada con adición de galaxita electrofundida de muy alta calidad. Debido a la presencia de galaxita estos ladrillos alcanzan una alta resistencia a la corrosión con una extraordinaria elevada flexibilidad estructural, una buena formación de costra de clinker, además de una muy alta resistencia en contra de los álcalis, sulfuros y cloros. Estos ladrillos son utilizados en las zonas de quemado y de transición alta de los hornos rotatorios para cemento donde se usa combustible alternativo⁽⁸⁷⁾.

Los ladrillos ANKRAL XE son hechos de magnesia sinterizada con adición de galaxita electrofundida. Las propiedades más importantes de estos ladrillos son alta resistencia a la corrosión, elevada resistencia en caliente, baja permeabilidad, buena formación de costra de clinker y una alta flexibilidad mecánica. Estos ladrillos son

utilizados en las zonas de quemado y de transición de los hornos rotatorios para cemento. Tiene una relación costo/desempeño sobresaliente⁽⁸⁷⁾. En la tabla 4.7 se presentan las principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinel activo hercinita y galaxita.

Tabla 4.7. Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de espinel activo hercinita y galaxita lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento^(17, 87).

Nombre del ladrillo	ANKRAL Z1	ANKRAL ZE ANKRAL R63	ANKRAL X2	ANKRAL XE
Descripción del ladrillo	Magnesia sinterizada Hercinita	Magnesia sinterizada Hercinita	Magnesia sinterizada Galaxita	Magnesia sinterizada Galaxita
Composición química				
SiO ₂	0.3	1.0	0.6	0.9
Al ₂ O ₃	3.4	3.0	3.5	2.6
Fe ₂ O ₃	3.8	7.4	0.7	4.7
CaO	0.7	1.9	1.3	2.0
MgO	92.0	85.0	91.0	86.7
MnO	-	-	2.6	2.6
Densidad de bulto (g/cm ³)	3.06	3.05	2.98	3.06
Porosidad aparente Vol %	14	15	15	14.5
Resistencia compresión en frío (N/mm ²)	70	70	90	80
Refractariedad bajo carga Ta (°C)	>1700	>1600	>1700	>1700
Refractariedad bajo carga To5 (°C)	>1700	>1580	>1700	>1680
Expansión térmica lineal				
500°C	0.52	0.52	0.52	0.52
750°C	0.86	0.86	0.86	0.86
1000°C	1.20	1.21	1.2	1.21
Resistencia al choque térmico 950°C/aire	>100	>100	>100	>100
Conductividad térmica				
500°C (W/mk)	3.6	3.0	3.6	3.2
750°C (W/mk)	3.0	2.7	3.0	2.8
1000°C (W/mk)	2.7	2.4	2.7	2.5

4.2.2.4. Ladrillos refractarios en base magnesia con adición de circonato de calcio

La preocupación de la industria refractaria por el prematuro desgaste de los ladrillos magnesia espinel-MA, debido al ataque por corrosión por fases de clinker líquidas bajo severas cargas térmicas, condujo al desarrollo e incremento en uso de productos refractarios de magnesia circonato de calcio (MgO-CaZrO_3)⁽²⁻⁸⁾.

Debido a la formación del llamado enlace directo elástico entre el MgO y el CaZrO_3 , sumado a la alta refractariedad del CaZrO_3 (2340°C), los ladrillos de magnesia circonato de calcio son caracterizados por una alta resistencia mecánica a alta temperatura, una excelente resistencia a la corrosión en contra de álcalis y escorias básicas, además de presentar una buena compatibilidad con las fases sólidas del clinker de cemento a altas temperaturas; estas características son las que han permitido la implementación de estos ladrillos en las zonas de los hornos rotatorios para cemento, donde se presentan altos esfuerzos termoquímicos^(2,3,8,94,96).

Kozuka et al. en Japón fue uno de los precursores que han estudiado el comportamiento de los materiales MgO-CaZrO_3 como revestimientos refractarios en los hornos rotatorios para cemento. Los análisis post-mortem presentados en los primeros estudios sobre los ladrillos convencionales MgO-CaZrO_3 prueban que el ladrillo muestra una excelente resistencia a la corrosión contra el ataque por fases líquida de clinker, una excelente adherencia de costra estable, sin embargo estos presentaron patrones de desgaste por desconchado en áreas donde hay severos esfuerzos termomecánicos. Este desgaste por desconchado fue reportado ser el resultado de la sensibilidad a la hidratación, cuando existe cal libre en dicho ladrillo. Años más tarde, se desarrollaron ladrillos modernos en base MgO-CaZrO_3 , los cuales mantienen las características superiores de los primeros ladrillos pero la resistencia al desconchado es extensamente mejorada. La vida del ladrillo es mayor o equivalente a otros ladrillos básicos. Las zonas de alta carga térmica son las zonas más adecuadas para el uso de este ladrillo^(2,3).

En la tabla 4.8 se presentan las principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesia con adición de circonato de calcio encontradas por Kozuka.

Tabla 4.8. Principales propiedades de los ladrillos refractarios en base magnesita con adición de circonato de calcio lanzados por el mercado refractario para su uso en los hornos rotatorios de cemento^(2, 3).

Descripción del ladrillo	MgO-CaZrO ₃ Original	MgO-CaZrO ₃ Convencional	MgO-CaZrO ₃ Mejorado
Composición química			
MgO	76.0	76.0	82.0
CaO	6.0	6.0	6.0
ZrO ₂	14.0	15.0	9.5
Densidad de bullo (g/cm ³)	3.15	3.19	3.07
Porosidad aparente Vol %	15.8	15.4	17.1
Resistencia compresión en frío (Mpa)	64	67	56
Expansión térmica 1000°C	1.25	1.14	1.2
Modulo de ruptura en caliente			
1000°C (Mpa)	8.1	9.6	8.3
1400°C (Mpa)	5.6	6.3	6.5

4.3. El rol de la liga cerámica en los ladrillos refractarios

La liga cerámica⁽⁹⁷⁾, cumple un propósito crucial y fundamental en la consolidación final de un refractario durante el proceso de sinterizado, es decir, por medio de ésta, se logra la estabilización, con lo cual el refractario adquiere todas las propiedades físicas y físico-químicas deseables.

Debido a que la liga cerámica, ejerce una poderosa influencia sobre las propiedades del producto final, ésta se encuentra ubicada como una parte indispensable en la constitución del refractario. Ésta constituye casi invariablemente, el punto más débil de todo el sistema refractario, debido primordialmente a la finura indispensable para su función de anclaje y a que tanto la composición química, como la constitución mineralógica de la liga difieren, por lo general, de las que reúne la matriz refractaria.

En este caso, se puede hacer mención, que el efecto de la formación de una liga cerámica débil, impacta de forma trascendental y directa en las propiedades del refractario, esto es, debido a que por condiciones de servicio, se presenta un fuerte fenómeno de desgaste por abrasión, lo cual afectará predominantemente a la matriz, y como consecuencia de dicho desgaste, las partículas más resistentes del agregado grueso, al quedar privadas de su envoltura de matriz (liga cerámica), terminará por dislocarse y caer. A su vez, al presentarse un agresivo fenómeno de corrosión, el cual puede atacar el refractario preferentemente en los puntos más vulnerables, esto es, precisamente en la liga cerámica que rodea las partículas gruesas, como resultado se tiene que al ser disuelta la matriz, se liberan las partículas gruesas del refractario que, normalmente, poseen mayor poder refractario y mayor resistencia contra el efecto corrosivo.

Las ligas cerámicas en los refractarios básicos

Como anteriormente se hizo mención, la liga cerámica cumple un propósito decisivo, en la consolidación final de un refractario durante el proceso de sinterizado, mediante ésta se logra fijar todas las propiedades físicas y físico-químicas deseables.

Para los ladrillos refractarios básicos, los dos tipos principales de ligado cerámico son⁽¹⁶⁾: de tipo silicato y el ligado directo. En el ligado tipo silicato, se forma una pequeña capa o película de minerales de silicato (en fase líquida), la cual envuelve las partículas sólidas (matriz refractaria). Los poros son rodeados por la fase líquida (silicatos) y lentamente éste alcanza un equilibrio con sus alrededores, extrayendo material de la matriz para lograrlo. El líquido saturado, frecuentemente hace el papel de medio de transporte de masa, en el proceso de sinterizado, logrando finalmente la unión entre partículas.

En el ligado directo, la unión entre partículas ocurre a través de un proceso de difusión, que a veces se llama co-difusión. La masa se transporta de un cristal a otro o de

un grano a otro. La unión directa se lleva a cabo sin la intervención de ninguna capa o película de silicato entre partículas.

En la figura 4.12, se muestra un diagrama esquemático de una microestructura refractaria, donde se hace diferencia de estas dos tipos de ligas cerámicas (silicato y directa).

Un factor de suma importancia para la obtención del ligado cerámico, es la etapa de sinterizado. Para los refractarios básicos en base magnesia, esta etapa se logra entre 1500 y 1600°C para ladrillos quemados a baja temperatura y de 1700 a 1800°C para ladrillos quemados a alta temperatura, es este último caso, el que con mayor frecuencia se utiliza para el desarrollo de una liga cerámica directa. Además, se requieren tiempos de sinterizado mayores a 5 horas para poder inducir el ligado cerámico en los ladrillos refractarios básicos.

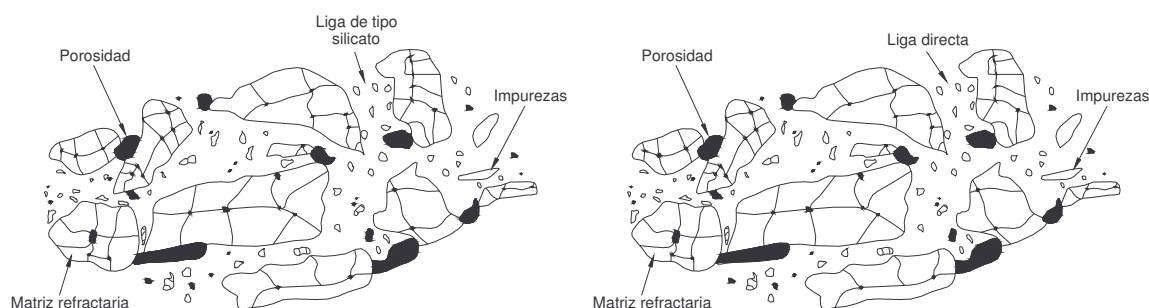


Figura 4.12. Diagrama esquemático de una microestructura refractaria. (a) Liga silicato, (b) Liga directa⁽¹²⁾.

4.4. Concepto de características requeridas para el desarrollo microestructural de ladrillos refractarios en base a la formulación refractaria MgO-CaZrO_3 con adición de espinela magnesita-alúmina

Con base a los estudios realizados a la formulación refractaria MgO-CaZrO_3 , se ha propuesto alcanzar algunos requerimientos microestructurales mediante la implementación de los siguientes conceptos⁽²⁻⁷⁾:

- Elección de una adecuada distribución del tamaño de partícula que permita el desarrollo de:
 1. Una microestructura con buenas condiciones termo-elásticas, es decir que presente buena elasticidad.
 2. Una textura adecuada para la formación de costra de clinker.
 3. Porosidad adecuada.
 4. Buenas propiedades de resistencia a la compresión en frío, modulo de ruptura en caliente y frío.
- La matriz refractaria será el MgO ; éste proporciona estabilidad química, muy alta refractariedad, no es tóxico, sin embargo su estructura es muy rígida, por lo que se necesitará mejorar sus propiedades termo-elásticas. Esta fase deberá aparecer en todas las fracciones de la distribución del tamaño de partícula (granos grandes, intermedios y finos) y homogéneamente distribuida a lo largo del ladrillo refractario.
- El compuesto CaZrO_3 actuará como elastificante por lo tanto, mejorará las propiedades termo-elásticas, no reaccionará con el clinker de cemento, crea microgrietas, tiene muy alta refractariedad, no es tóxico, es estable, no presenta ataques por álcalis, hay evidencia que tiene buena adherencia a la costra de clinker y se crea un enlace fuerte entre el MgO-CaZrO_3 . Este debe presentarse en la estructura refractaria en las porciones de granos gruesos e intermedios homogéneamente distribuidos en la matriz para mejorar la elasticidad.
- El compuesto MgAl_2O_4 , es un aditivo que servirá de anclaje (liga cerámica), además de ayudar a la propagación de grieta. Este se encontrará en la parte fina y pretende ser ubicada entre los límites de grano.

- La adición de ZrO_2 asegurará que no halla cal libre para evitar el desconchado, además que podría presentarse una formación de CaZrO_3 en la capa ladrillo/clinker.

En la figura 4.13 se observa la microestructura idealizada del ladrillo MgO-CaZrO_3 con adición de espinela MgAl_2O_4 .

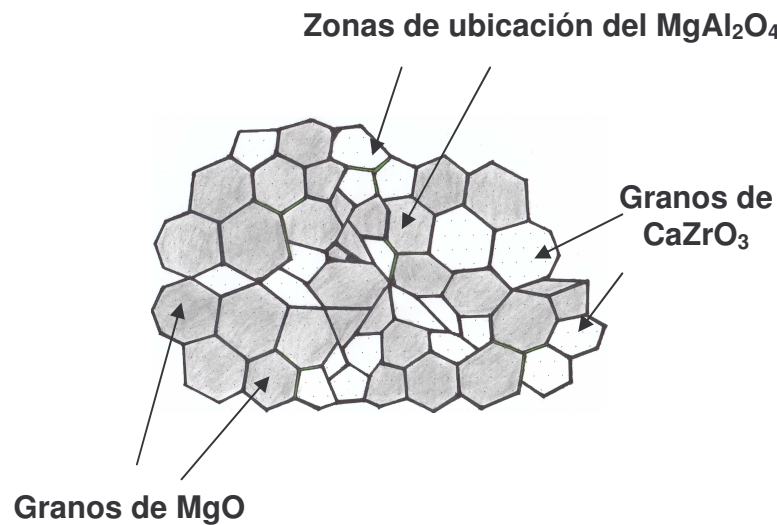


Figura 4.13. Esquema idealizado de la microestructura del ladrillo MgO-CaZrO_3 con adición de MgAl_2O_4 ; las zonas en color verde son las posibles ubicaciones de la fase espinela magnesia-alúmina.

Capítulo V

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. Caracterización de las materias primas

El primer paso experimental de este trabajo, fue la caracterización de la materia prima usada para la elaboración de una serie de formulaciones refractarias con el propósito de la fabricación de ladrillos refractarios. Además, se caracterizó harina cruda para clinker de cemento, con el objetivo de someter a una serie de pruebas a los ladrillos refractarios durante el desarrollo del presente estudio.

Todas las materias primas usadas en este estudio fueron seleccionadas con pureza grado refractario; excepto la combinación refractaria magnesia-circonato de calcio, la cual es una materia prima prefabricada mediante el proceso de electrofusión. La caracterización de la magnesia (MgO), magnesia-circonato de calcio (MgO-CaZrO_3), espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4), circonia (ZrO_2) e incluso la harina cruda para clinker fue realizada por medio de las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos-X (DR-X). [equipo marca Philips modelo X'pert, utilizando un voltaje de 50kV, un amperaje de 40mA y radiación de $K\alpha$ del Cu, con una longitud de onda de 1.5405 Å]
- Análisis químico mediante el método de fluorescencia de rayos-X.

5.1.1. Magnesita (MgO)

La magnesita utilizada en el presente estudio fue proporcionada por la empresa RHI Refractories. El tipo de magnesita es sinterizada (quemada a muerte) con un grado de pureza del 99%. El término quemada a muerte, proviene del hecho que la magnesita ha sido calcinada a una temperatura elevada, lo suficiente para facilitar su uso en ladrillos refractarios sin ningún riesgo a presentar problemas por la hidratación⁽⁷⁵⁾.

La figura 5.1 muestra el difractograma de difracción de rayos-X obtenido para la magnesita. En éste se puede apreciar solamente las reflexiones hkl características de la magnesita como periclase (tarjeta ASTM no. 45-0946). Adicionalmente, se realizó el análisis químico de esta materia prima con el fin de reportar las impurezas de mayor concentración (ver tabla 5.1).

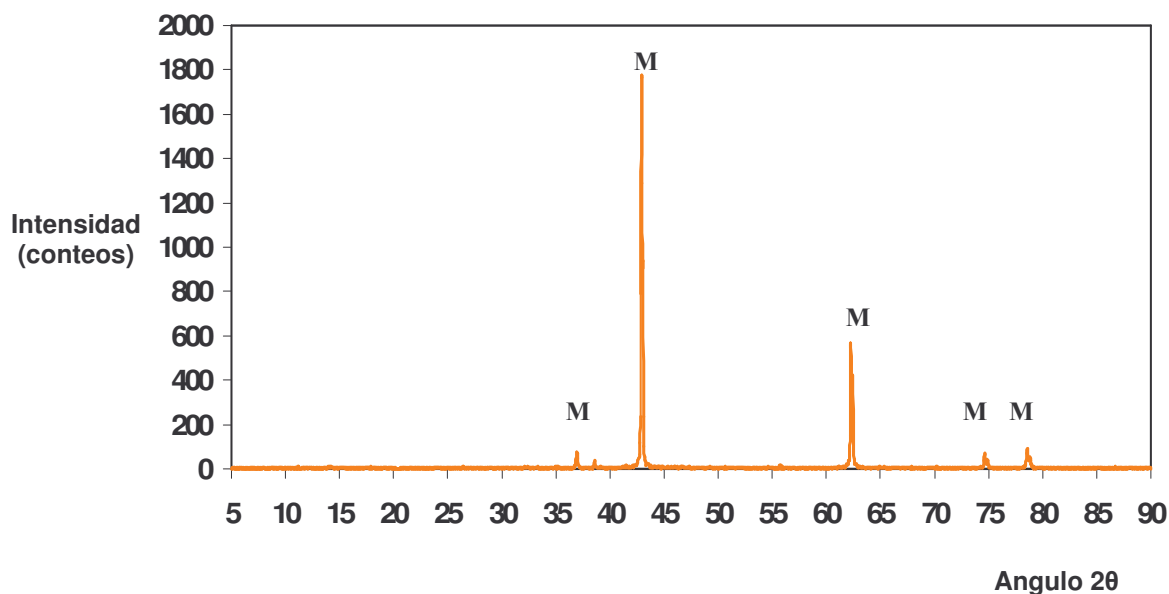


Figura 5.1. Patrón de difracción de rayos-X del óxido de magnesio usado en el presente estudio;
M= MgO.

Tabla 5.1. Análisis químico del óxido de magnesio mostrando las principales impurezas presentes.

Compuesto	% en peso
MgO	98.91
CaO	0.85
SiO ₂	0.11
Fe ₂ O ₃	0.05
Al ₂ O ₃	0.08

5.1.2. Magnesita-circonato de calcio (MgO-CaZrO₃)

La materia prima magnesita-circonato de calcio empleada en el desarrollo de este trabajo, es una mezcla refractaria sintetizada por el método de electrofusión, con una relación MgO/CaZrO₃ de porcentaje en peso 45/50.

Mediante el análisis hecho por DR-X a la mezcla refractaria MgO/CaZrO₃ se aprecian las reflexiones hkl características de la periclase (tarjeta ASTM no. 45-0946), así como la presencia de la fase circonato de calcio (tarjeta ASTM no. 01-76-2401). Además, en este difractograma se observa claramente la fase del compuesto circonato de calcio con estequiometría tipo CaO_{0.15}ZrO_{0.85}O_{1.85} (tarjeta ASTM no. 26-0341) con la reflexión principal hkl en el ángulo 2 θ de 30.3, el cual puede ser descrito como (CaO)_{0.15}(ZrO₂)_{0.85} y contiene 15% molar de óxido de calcio, teniendo una estructura del tipo perovskita (figura 5.2).

En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico de la mezcla refractaria MgO/CaZrO₃.

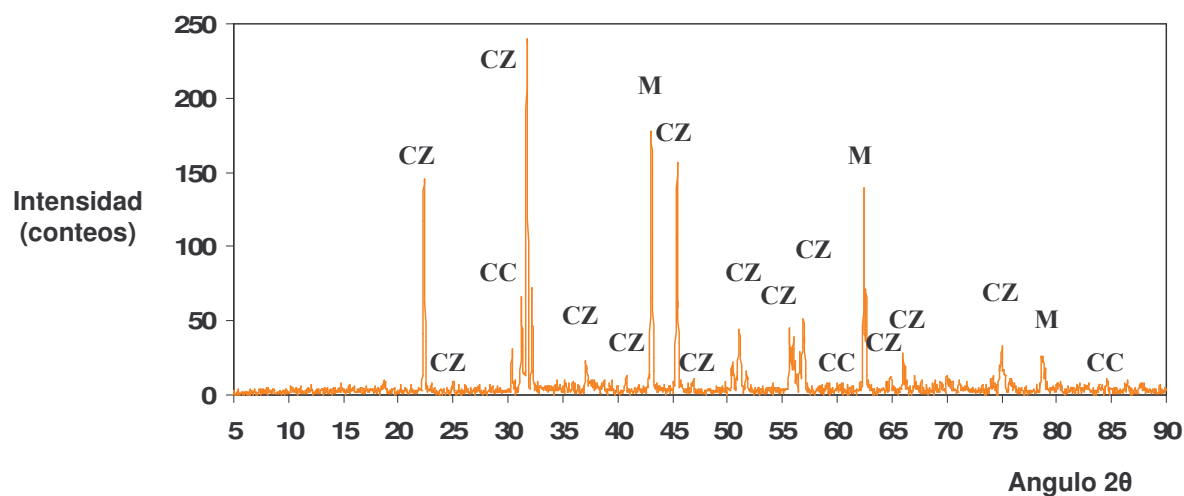


Figura 5.2. Difracción de rayos-X del circonato de calcio; CZ= CaZrO_3 , CC= $\text{CaO}_{0.15}\text{ZrO}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, M= MgO.

Tabla 5.2. Análisis químico de la mezcla refractaria magnesia-circonato de calcio.

Compuesto	% en peso
CaZrO_3	50.0
MgO	45.0
ZrO_2	3.0
$\text{CaO}_{0.15}\text{ZrO}_{0.85}\text{O}_{1.85}$	2.0

5.1.3. La espinela magnesia-alúmina

La espinela sintética sinterizada magnesia-alúmina utilizada en el desarrollo del presente trabajo, fue proporcionada por RHI Refractories y es una espinela típica utilizada en la industria cementera con contenidos de óxido de magnesio presentes como segunda fase principal, en la industria refractaria este tipo de espinela es llamada espinela enriquecida con magnesio.

En el difractograma de rayos-X obtenido para la espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4), se observan las reflexiones hkl características de esta materia prima (tarjeta ASTM 70-6013). Además, de la presencia de una fase secundaria identificada como óxido de magnesio con el nombre común de periclasa (tarjeta ASTM no. 45-0946); ver figura 5.3. En la tabla 5.3 se dan los resultados obtenidos del análisis químico para la espinela.

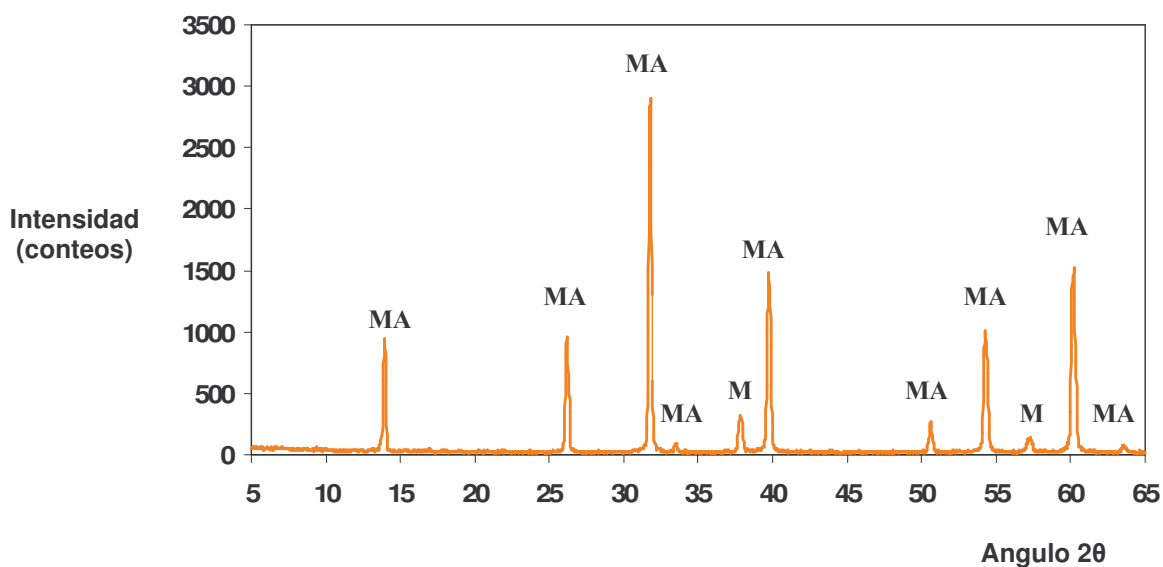


Figura 5.3. Difracción de rayos-X de la espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4); MA= MgAl_2O_4 , M=MgO.

Tabla 5.3. Análisis químico de la espinela magnesia-alúmina mostrando las principales impurezas presentes.

Compuesto	% en peso
MgO	34.0
Al_2O_3	64.0
CaO	0.20
SiO_2	0.40
Fe_2O_3	1.0

5.1.4. Circonia (ZrO_2)

La circonia empleada para el desarrollo de este trabajo fue proporcionada por Veitsch-Radex.

La técnica de análisis por DR-X señala la presencia de la fase ZrO_2 -badeleyita (tarjeta ASTM no. 37-1489), la cual es esencialmente circonia en la fase monoclinica (ver figura 5.4).

En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico de la circonia.

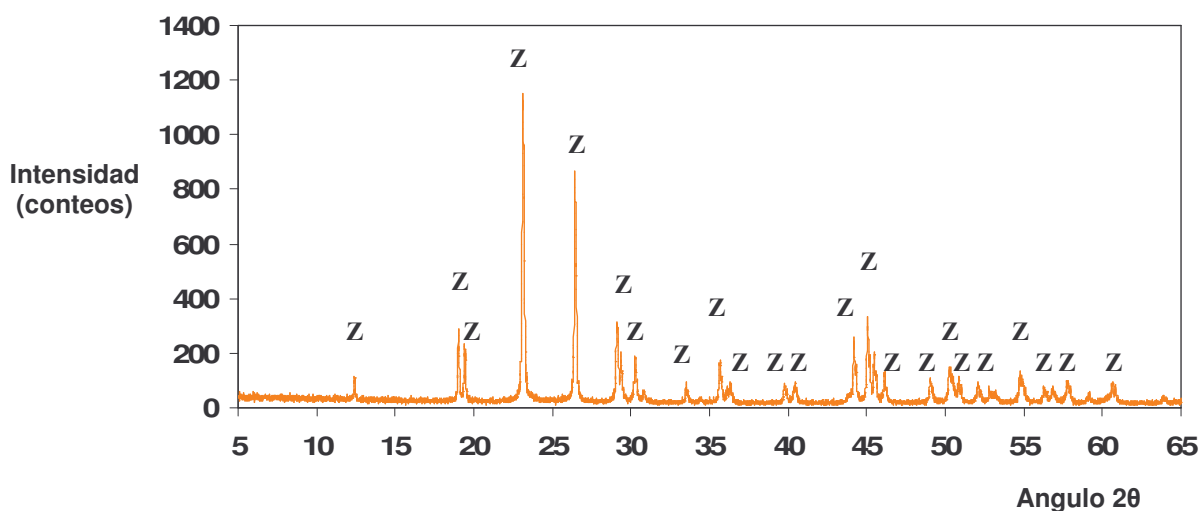


Figura 5.4. Difracción de rayos-X de la circonia; Z= ZrO_2 .

Tabla 5.4. Análisis químico de la circonia mostrando el contenido del compuesto presente como la mayor impureza.

Compuesto	% en peso
ZrO_2	97.72
SiO_2	2.10

5.2. Formulaciones evaluadas

Con el objetivo del desarrollo y evaluación de una serie de prototipos de ladrillos refractarios con matriz MgO-CaZrO_3 y variación en el contenido de su liga cerámica (MgAl_2O_4), se desarrolló una matriz de diseño de experimentos compuesta por cinco formulaciones: formulación base [sin contenido de aditivo (MgAl_2O_4)], formulaciones A, B, C y D [con variaciones en el contenido de aditivo (MgAl_2O_4)].

En la tabla 5.5 se detallan las composiciones en porcentaje en peso, para cada una de las cinco formulaciones evaluadas en el presente estudio.

Tabla 5.5. Composiciones de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.

Formulación	MgO (% en peso)	CaZrO ₃ (% en peso)	MgAl ₂ O ₄ (% en peso)	ZrO ₂ (% en peso)
Base	85.5	14.0	-	0.5
A	83.0	14.0	2.5	0.5
B	81.9	14.0	3.6	0.5
C	80.7	14.0	4.8	0.5
D	79.5	14.0	6.0	0.5

5.3. Fabricación de los ladrillos refractarios

Una vez que se determinó cada composición de la serie de formulaciones a evaluarse, se procedió a la elección de una adecuada distribución del tamaño de partícula para cada una de las materias primas presentes en cada formulación para así dar paso con la fabricación de los ladrillos refractarios.

5.3.1. Distribución del tamaño de partícula

Con fundamento en las revisiones bibliográficas y estudios concernientes a la distribución del tamaño de partícula en los ladrillos refractarios básicos en base $\text{MgO}^{(98)}$, se adaptó una distribución adecuada para el desarrollo de ladrillos refractarios con matriz MgO-CaZrO_3 con adición de espinela magnesia-alúmina.

Básicamente se optó por el uso de una distribución discontinua, en la cual la magnesia aparece en todas las fracciones de la distribución del tamaño de partícula, es decir granos grandes, intermedios y finos. Por su parte, el circonato de calcio aparecerá en las fracciones gruesas e intermedias. Mientras que la espinela magnesia alúmina, será utilizada en la porción fina. La pequeña adición de circonia se contemplo en la porción fina, ya que entre más fino sea el material, mayor será la fuerza de reacción de este material con su entorno.

En la tabla 5.6 se detalla la distribución granulométrica usada tanto para la magnesia como para el circonato de calcio. El tamaño de los tamices que se proporcionan en la tabla corresponde al tamaño de malla Tyler. Para la clasificación del grano grueso se hizo uso de los tamices No. 4, 7, 14 y 28. El clasificado de los granos intermedios se hizo mediante el uso de los tamices No. 28 y 60. Y para el grano fino se uso el tamiz con designación No. 325.

El tamaño de grano de la espinela magnesia alúmina y de la circonia corresponde al tamaño de malla No. -325, es decir que todo la materia prima paso por la malla 325 (las partículas son menores a $45\mu\text{m}$).

Tabla 5.6. Distribución del tamaño de partícula de las fases refractarias usadas en el presente estudio.

No. de Malla Tyler	Fases Refractarias			
	MgO (% en peso)	CaZrO ₃ (% en peso)	MgAl ₂ O ₄ (% en peso)	ZrO ₂ (% en peso)
-4 + 7	7.0	20.0	-	-
-7 + 14	29.0	44.0	-	-
-14 + 28	22.0	28.0	-	-
-28 + 60	12.0	8.0	-	-
-60	6.0	-	-	-
-325	24.0	-	100	100

Debido a que la fase circonato de calcio se encuentra en la mezcla refractaria prefabricada MgO/CaZrO₃ y al momento de generar la distribución granulométrica deseada para el CaZrO₃ es inevitable substraer una porción de la magnesia de la mezcla refractaria MgO/CaZrO₃, una porción de MgO sinterizada será sustituida por la porción de MgO electrofundido presente en dicha mezcla refractaria cuando se vayan a generar las mezclas finales para el desarrollo de los ladrillos refractarios.

La clasificación de la materia prima se realizó por medio del uso de un equipo de vibraciones de tamices múltiples (ro-tap), the W.S. Tyler Company, además del uso de una mesa vibratoria, Sytron Electric Vibrator (ver figura 5.5).



(a)



(b)

Figura 5.5. Equipo utilizado en la clasificación de la materia prima; (a) ro-tap, (b) mesa vibratoria⁽⁹⁸⁾.

5.3.2. Mezclas

Una vez que se clasificaron las materias primas, se prosiguió con la elaboración de las mezclas de 60kg, para cada una de las 5 formulaciones propuestas en este estudio (ver tabla 5.5) El primer paso realizado para la elaboración de las mezclas, fue el pesar cuidadosamente en una balanza electrónica la materia prima según el peso requerido para la elaboración de cada formulación (ver tabla 5.7). Posteriormente, se utilizó una mezcladora Eirich (figura 5.6), con capacidad de 60kg, la cual solo permite mezclar en una sola carga por el método austriaco. Este método consiste en mezclar primeramente los granos gruesos e intermedios (de la malla -4 + 28) dejándolos mezclar por un tiempo de 2 minutos, después se le agrega el aditivo (del minuto 2 al 3 de mezclado), posteriormente se añade el aglutinante (lignosulfonato de calcio) en una forma cuidadosa y despacio evitando la generación de bolas o apelmazamientos, este aglutinante permitirá que se homogenicen los granos gruesos y los aditivos. Finalmente, se agregan los granos finos (materia prima por debajo de la fracción 28). El tiempo total de mezclado es de 10 minutos, después que pasa este lapso de tiempo se comprueba la consistencia de la mezcla con la prueba del monito (prueba ASTM No. C860-91).



Figura 5.6. Equipo utilizado para la elaboración de las mezclas refractarias⁽⁹⁸⁾.

Tabla 5.7. Peso en kilogramos por compuesto para la elaboración de las mezclas refractarias.

Mezclas Refractarias de 60kg.					
Compuesto	Formulaciones en peso (kilogramos)				
	Base	A	B	C	D
MgO	49.761	48.306	47.665	46.967	46.269
CaZrO₃	8.148	8.148	8.148	8.148	8.148
MgAl₂O₄	-	1.455	2.095	2.793	3.492
ZrO₂	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291
Aglutinante	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

El aglutinante usado fue el lignosulfonato de calcio, el porcentaje en peso de éste fue del 3% del total de la mezcla.

Ya que se decidió por el formado de ladrillos rectos para las evaluaciones físico químicas de las combinaciones refractarias descritas con anterioridad; para calcular el peso de cada mezcla por ladrillo se debió tomar en cuenta las dimensiones estándares de un ladrillo recto y el uso de la siguiente ecuación:

$\rho = m/v$ donde:

m = masa de la mezcla (granos + aditivos sólidos + aditivos líquidos).

ρ = densidad que se desea del producto final.

v = volumen del ladrillo.

Por lo tanto, teniendo como datos conocidos a las dimensiones del ladrillo y la densidad deseada, se puede conocer la cantidad del material a agregar mediante el uso de la ecuación $m = \rho V$. La densidad requerida es de 3.10 g/cm^3 y los ladrillos rectos tienen las dimensiones de $9'' \times 4 \frac{1}{2}'' \times 3''$ (el valor del volumen del ladrillo recto es de 1991.028276 cm^3); por consiguiente se desprende que la masa para cada ladrillo será de 6.172 Kg .

5.3.3. Formado de ladrillos refractarios

El formado del ladrillo se llevó a cabo en una prensa hidráulica Laeis Bucher 1600, con un molde de acero de una sola cavidad y mediante el uso de un prensado biaxial en donde se aplicó una presión nominal de 200 bar. Para lograr el formado del ladrillo, se vertió la cantidad necesaria de mezcla en las cavidades y se aplicó la presión. El prensado del ladrillo fue aplicado en la posición de flat. Una vez terminado el prensado, los ladrillos en verde fueron medidos y pesados para la obtención de la densidad en verde (ver tabla 5.8).

Tabla 5.8. Pesos y medidas promedio de los ladrillos refractarios en verde.

Formulación	Peso (g.)	Espesor (cm.)	Largo (cm.)	Ancho (cm.)	Volumen (cm ³ .)
Base	6119.33	7.72	22.72	11.46	2010.85
A	6130.88	7.73	22.73	11.43	2012.29
B	6137.22	7.77	22.76	11.47	2028.85
C	5966.40	7.61	22.70	11.45	1982.37
D	5963.00	7.65	22.73	11.46	1996.28

5.3.4. Secado

Ya tomadas las dimensiones y pesos de los ladrillos en verde, se prosiguió a la eliminación del exceso de agua en la pieza. Debido a que el prensado se llevo a cabo en “estado seco”, la cantidad de agua sobrante no es tan importante. El secado se realizó en un secador Trent (figura 5.7), a una temperatura de 120°C, permaneciendo los ladrillos en el secador por un período de 36 horas.

Terminado el proceso de secado, se volvieron a pesar los ladrillos para obtener la densidad en seco (ver tabla 5.9).

Tabla 5.9. Pesos y medidas promedio de los ladrillos refractarios en seco.

Formulación	Peso (g.)	Espesor (cm.)	Largo (cm.)	Ancho (cm.)	Volumen (cm ³ .)
Base	5986.55	7.72	22.72	11.46	2010.85
A	6005.00	7.73	22.73	11.43	2012.29
B	6011.11	7.77	22.76	11.47	2028.85
C	5852.90	7.61	22.70	11.45	1982.37
D	5850.90	7.65	22.73	11.46	1996.28



Figura 5.7. Equipo utilizado para el secado de los ladrillos refractarios; secador Trent⁽⁹⁸⁾.

5.3.5. Quemado

El quemado de los ladrillos en verde de las cinco formulaciones se llevó a cabo en un horno túnel industrial de la empresa RHI-Refractories. La temperatura de quemado máxima fue a 1650°C y un tiempo total de residencia en el horno de 56 horas. En la tabla 5.10 se muestran las dimensiones y pesos de los ladrillos ya una vez quemados.

Tabla 5.10. Pesos y medidas promedio de los ladrillos refractarios quemados.

Formulación	Peso (g.)	Espesor (cm.)	Largo (cm.)	Ancho (cm.)	Volumen (cm ³ .)
Base	5834.11	7.71	22.65	11.38	1987.30
A	5855.00	7.71	22.61	11.36	1980.31
B	5865.00	7.66	22.60	11.35	1964.86
C	5707.00	7.57	22.60	11.36	1943.49
D	5695.70	7.56	22.60	11.38	1944.34

5.4. Caracterización de los ladrillos refractarios

Los ladrillos refractarios de cada una de las cinco formulaciones fueron caracterizados por medio de las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos-X (DRX)
- Análisis químicos
- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

5.4.1. Difracción de Rayos-X

Mediante la técnica de difracción de rayos-X, se identificaron las fases presentes en cada una de las formulaciones propuestas usando el método de polvos. Esta técnica permite la identificación de fases por medio de la comparación de patrones de difracción de rayos-X obtenidos de una muestra desconocida con los patrones de referencia de diferentes fases almacenadas en una base de datos. El límite más bajo de detección de impurezas está usualmente alrededor del 5%.

Los parámetros usados en esta técnica fueron ángulos de reflexión variando desde 5 hasta 70° y se realizaron conteos cada segundo durante 30 minutos.

El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos-X marca Philips modelo X'pert.

5.4.2. Análisis Químicos

Se hicieron análisis químicos a los ladrillos sinterizados de cada una de las formulaciones, mediante el método de fluorescencia de rayos-X, con el objetivo de determinar el porcentaje de cada uno de los compuestos presentes en los ladrillos después del proceso de sinterizado.

5.4.3. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Los ladrillos refractarios de cada una de las formulaciones, fueron analizados microestructuralmente mediante el uso del microscopio electrónico de barrido.

Se tomaron micrografías de la microestructura de los ladrillos refractarios de cada una de las formulaciones a distintas magnificaciones y se identificaron las fases presentes por medio de la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS).

Ya que para poder analizar una muestra por medio del MEB es necesario que ésta sea eléctricamente conductora y puesto que las muestras cerámicas caracterizadas en este estudio son poco conductoras, se tuvo que recurrir a la técnica de recubrimiento en la superficie con una capa fina de oro o grafito.

Para este análisis se uso un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Jeol modelo JSM-6490 LV.

5.5. Pruebas realizadas

Con el objetivo de evaluar la influencia de la espinela magnesia alúmina en las propiedades de los ladrillos refractarios en base MgO-CaZrO_3 se realizaron las siguientes pruebas:

- Propiedades físicas (porosidad, absorción de agua y gravedad específica)
- Resistencia a la compresión en frío
- Modulo de ruptura en frío
- Modulo de ruptura en caliente
- Ataque estático
- Ataque dinámico
- V Modulo

5.5.1. Propiedades físicas⁽⁹⁹⁾

Esta prueba fue realizada bajo la norma estándar ASTM C 830-93. Las probetas ensayadas son de forma cilíndrica con un diámetro de 50mm y altura de 50mm. Se obtuvieron cinco probetas de cada formulación mediante el uso de dos cortadoras (ver figura 5.8.) teniendo como medio de lubricación el agua. En el primer corte, se obtuvieron las probetas en forma cilíndrica y mediante el segundo corte se le dio la altura requerida a la probeta. Posteriormente se les llevo a un secador donde permanecieron ahí durante 12 horas para después proseguir con la determinación de la porosidad aparente, por ciento de absorción de agua y gravedad específica aparente.

El procedimiento seguido para la evaluación de las propiedades anteriormente mencionadas fue el siguiente: se determinó el peso en seco (D) de las probetas secándolas a una temperatura de 120°C durante 10 horas. Después se saturaron las probetas colocándolos en un contenedor y haciendo vacío durante 30 minutos; seguido de esto se dejó que el agua entrara al contenedor manteniendo el vacío por 5 minutos, posteriormente se cerró la línea de vacío y se presurizo el contenedor por el aire comprimido o la presión de la bomba, se mantuvo una presión de vacío de 30psi. durante una hora. Por último se liberó la presión y se prosiguió a pesar las probetas en peso suspendido (S) y peso saturado (W).



Figura 5.8. Procedimiento utilizado para la obtención de probetas para la evaluación de propiedades físicas ⁽⁹⁸⁾.

La obtención del peso suspendido (S) fue realizado sosteniendo la probeta en un alambre de cobre colgado de un brazo de la balanza. Una vez determinado el peso suspendido, se retira la probeta del alambre y cuidadosamente usando una tela de algodón se rueda la probeta eliminando las gotas de agua de la superficie, después colocando en la balanza la probeta y midiendo el peso saturado (W). En la tabla 5.11 se muestran los valores de los pesos obtenidos mediante esta prueba.

Tabla 5.11. Valores de peso promedio obtenidos de la probetas para las pruebas físicas de porosidad aparente, gravedad específica aparente y absorción de agua.

Formulación	Peso promedio (g.)		
	Seco (D)	Suspendido (W)	Saturado (S)
Base	287.17	305.07	208.16
A	290.74	307.30	210.80
B	292.48	309.01	212.10
C	288.84	306.37	209.48
D	287.47	305.51	208.61

5.5.2. Resistencia a la compresión en frío

Para la prueba de la resistencia a la compresión⁽¹⁰⁰⁾ se utilizaron 5 probetas de cada una de las cinco formulaciones propuestas siguiendo la norma estándar ASTM C 133-97, son probetas de forma cilíndricas de 50mm de diámetro por 50mm de

altura. Cabe mencionar que las mismas probetas utilizadas para la determinación de la porosidad son usadas en esta prueba.

La prueba se realizó en una prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 (ver figura 5.9), proporcionada por la empresa RHI Refractories. La prueba consistió en colocar la probeta alineada con el centro del cabezal de presión, se le aplica la presión a la probeta controlando la velocidad de carga con el software de la máquina. La carga máxima es la que es reportada.



Figura 5.9. Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 y procedimiento para realizar la prueba de compresión en frío.

5.5.3. Modulo de ruptura en frío⁽¹⁰⁰⁾

Esta prueba se realizó en una prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 de la empresa RHI Refractories. Bajo la norma estándar ASTM C 133-97, se ensayaron cinco ladrillos refractarios rectos de cada formulación propuesta en el presente estudio con dimensiones de 228 x 114 x 76 mm.

El procedimiento consistió en colocar al ladrillo refractario entre los cilindros de soportes o apoyo; entre ellos existe un espaciamiento de 7" (0.1778m). La carga es aplicada a la mitad de la distancia del espaciamiento hasta que el ladrillo refractario se fracture. Se registra la carga máxima al momento de la ruptura (ver figura 5.10).

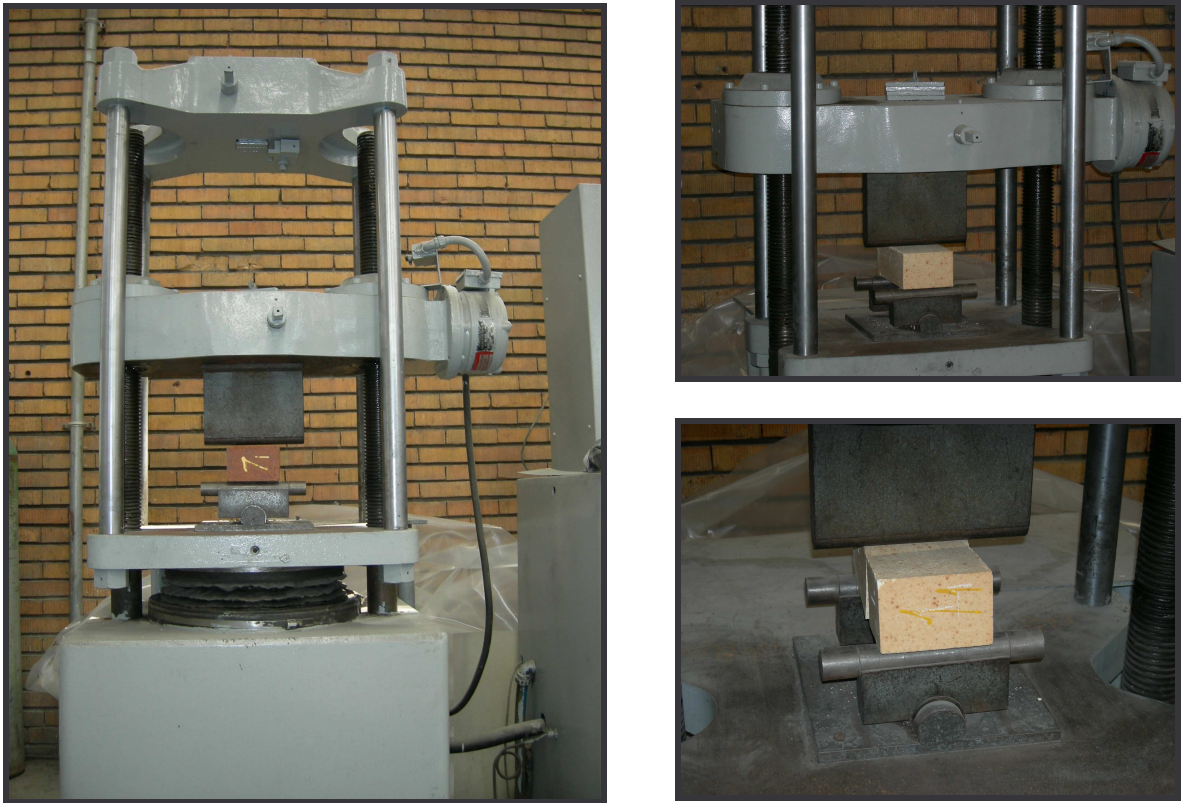


Figura 5.10. Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 y procedimiento para realizar la prueba de modulo de ruptura en frío.

5.5.4. Modulo de ruptura en caliente⁽¹⁰¹⁾

Esta prueba se realizó en un horno eléctrico a 1260°C. La prueba se llevo a cabo bajo la norma estándar ASTM C 583-80 se ensayaron cinco probetas con dimensiones de 6" x 1" x 1" (152 x 25 x 25mm). El procedimiento realizado fue el mantener lo más posible las superficies originales del ladrillo, mientras se obtiene la forma de las probetas usando una cortadora de disco de diamante y utilizando agua como refrigerante

(ver figura 5.11), una vez que se obtuvieron las probetas se llevaron al secador manteniéndolas durante 12 horas a una temperatura de 120°C.

Ya secas las probetas, se colocan en un guía que tiene el horno eléctrico y se va recorriendo una a una las probetas registrando la carga a la cual se fracturo cada probeta, en el final de horno caen las probetas ya ensayadas (ver figura 5.12).

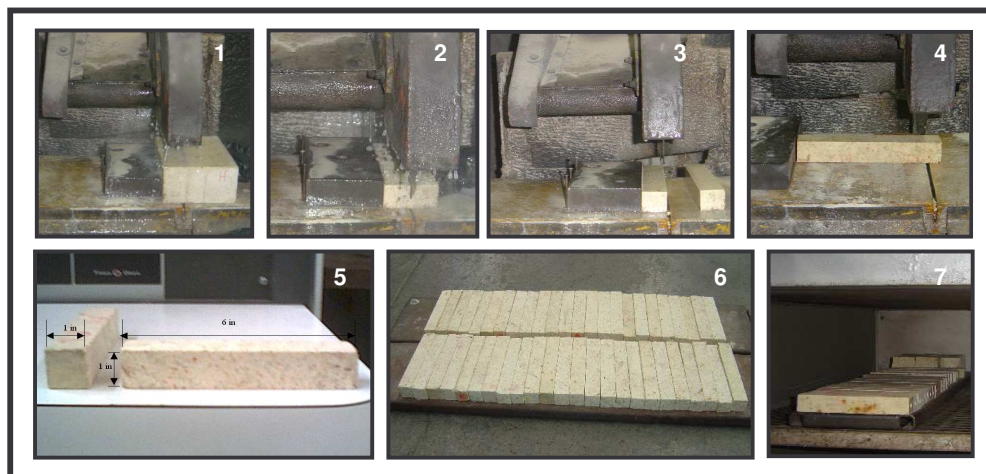


Figura 5.11. Procedimiento para la obtención de las probetas para la prueba del modulo de ruptura en caliente⁽⁹⁸⁾.

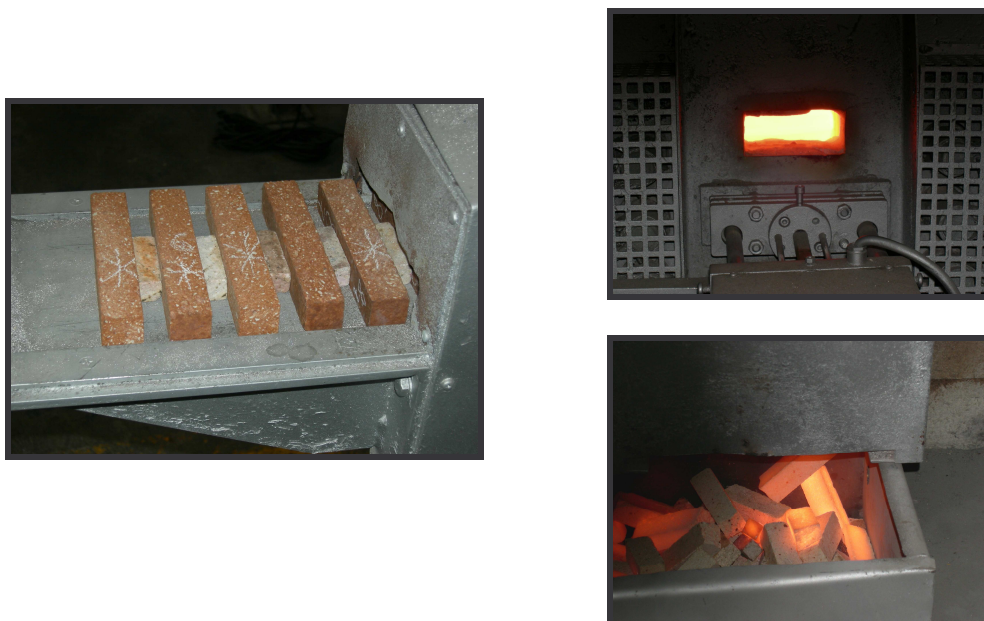


Figura 5.12. Método de ensayo para la obtención del modulo de ruptura en caliente.

5.5.5. Pruebas de ataque químico

Con el objeto de evaluar la estabilidad química de cada una de las formulaciones propuestas en el presente estudio en presencia de materia prima para la obtención del clinker de cemento (harina cruda para clinker), se realizaron pruebas de ataque químico tanto estáticas como dinámicas. La harina cruda para clinker fue proporcionada por la empresa Cemex.

Para la realización de estas pruebas se caracterizó la harina cruda para clinker mediante la difracción de rayos-X y análisis químicos. En la figura 5.13 se muestra el difractograma de la harina cruda para clinker, obtenido por medio del análisis de difracción de rayos-X. En base a este análisis, se detectaron las reflexiones hkl características de los siguientes compuestos: carbonato de calcio llamado comúnmente “calcita” (tarjeta ASTM no. 5-50586), óxido de silicio (tarjeta ASTM no. 1-0649) y óxido de aluminio (tarjeta ASTM no. 31-0026), los cuales son los principales compuesto de la harina cruda para clinker de cemento.

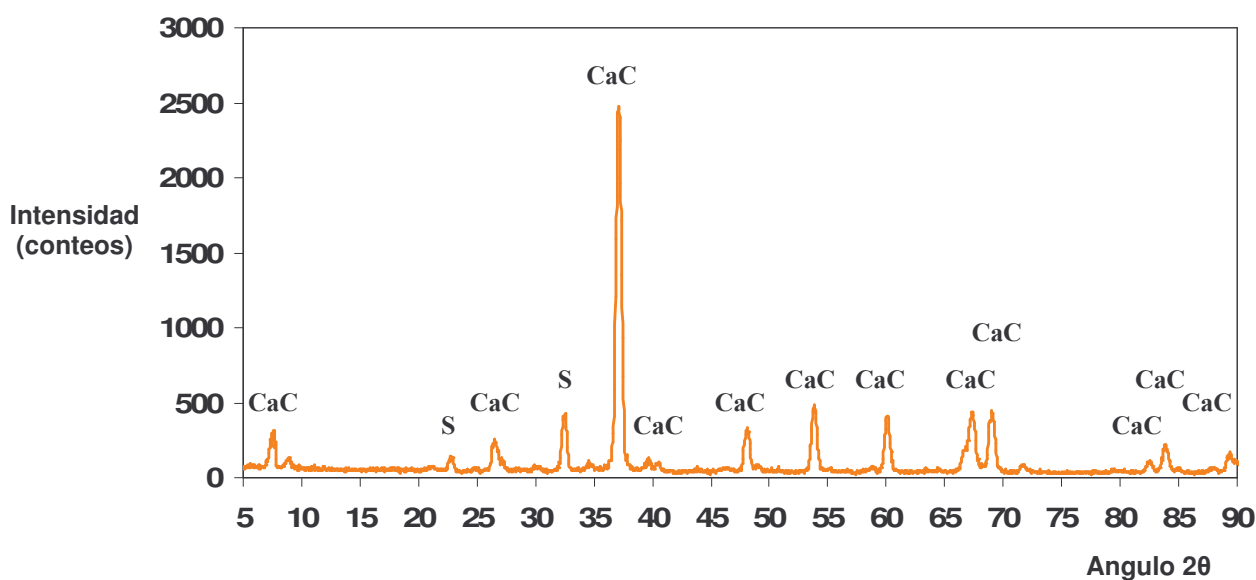


Figura 5.13. Difracción de rayos-X de la harina cruda para clinker de cemento; CaC= CaCO₃, S= SiO₂.

En la tabla 5.12 se muestran los resultados del análisis químico de la materia prima para el clinker de cemento.

Tabla 5.12. Análisis químico de la harina cruda para clinker de cemento.

Compuesto	% en peso
CaO	44.79
SiO ₂	11.86
Al ₂ O ₃	3.03
Fe ₂ O ₃	1.60
MgO	0.88
K ₂ O	0.47
Na ₂ O	0.24

5.5.6. Ataque estático

La prueba de ataque químico por el método estático⁽¹⁰²⁾ se realizó en cada una de las 5 formulaciones estudiadas, con el fin de evaluar el grado de penetración y ataque químico por las reacciones entre los compuestos de clinker de cemento y la microestructura de los ladrillos refractarios de dichas formulaciones. Se tomo como referencia el estándar ASTM C768-85.

El procedimiento realizado para esta prueba fue el siguiente: de un ladrillo refractario recto de 9" x 4 ½" x 3" se seccionó una parte de ladrillo para obtener probetas cúbicas de 4 ½" x 4 ½" x 3" con un orificio en el centro de la cara superior de la probeta con un diámetro de 50 mm y profundidad de 2". El orificio fue rellenado con harina para clinker de cemento y fueron quemados en un horno de gas marca Bockley a 1450°C a una razón de calentamiento de 10 °C /min durante 4 horas (ver figura 5.14).

Una vez terminado el proceso de quemado, ya enfriadas las probetas se determinará en forma manual la adherencia del clinker fundido en las paredes internas del cilindro tomando el siguiente criterio:

Adherencia nula	-	clinker totalmente suelto
Adherencia moderada	-	clinker débilmente adherido
Adherencia fuerte	-	clinker prácticamente adherido a las probetas

Finalmente, con el propósito de evaluar el grado de penetración y las posibles reacciones presentes entre el clinker y la microestructura refractaria de cada formulación estudiada, las probetas fueron seccionadas tal y como se observa en la figura 5.15 para su posterior análisis por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido.



Figura 5.14. Horno Bockley usado para la prueba de ataque estático⁽⁹⁸⁾.

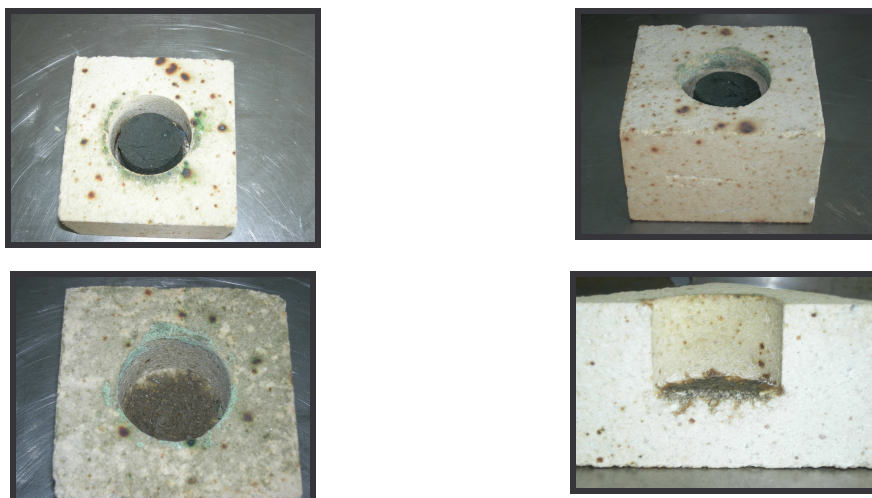


Figura 5.15. Probetas seccionadas para la prueba de ataque estático.

5.5.7. Ataque dinámico

La prueba de ataque químico mediante el método dinámico⁽¹⁰³⁾ se llevó a cabo bajo la norma estándar ASTM C874-85.

El procedimiento fue el siguiente: las probetas usadas en esta prueba fueron expuestas al ataque por clinker de cemento mediante el uso de un horno rotatorio de gas que giraba a razón de 1 r.p.m. (ver figura 5.16). En el interior del horno la temperatura alcanzada fue de 1450°C.

La cantidad de harina cruda para clinker de cemento que alimentó al horno para la realización de esta prueba fue un total de 5 Kg.

La duración de la prueba de ataque dinámico fue de 3 horas con una alimentación cada 3 minutos con harina de clinker de harina cruda para clinker de cemento manteniendo una temperatura de 1450°C durante el desarrollo de toda la prueba.

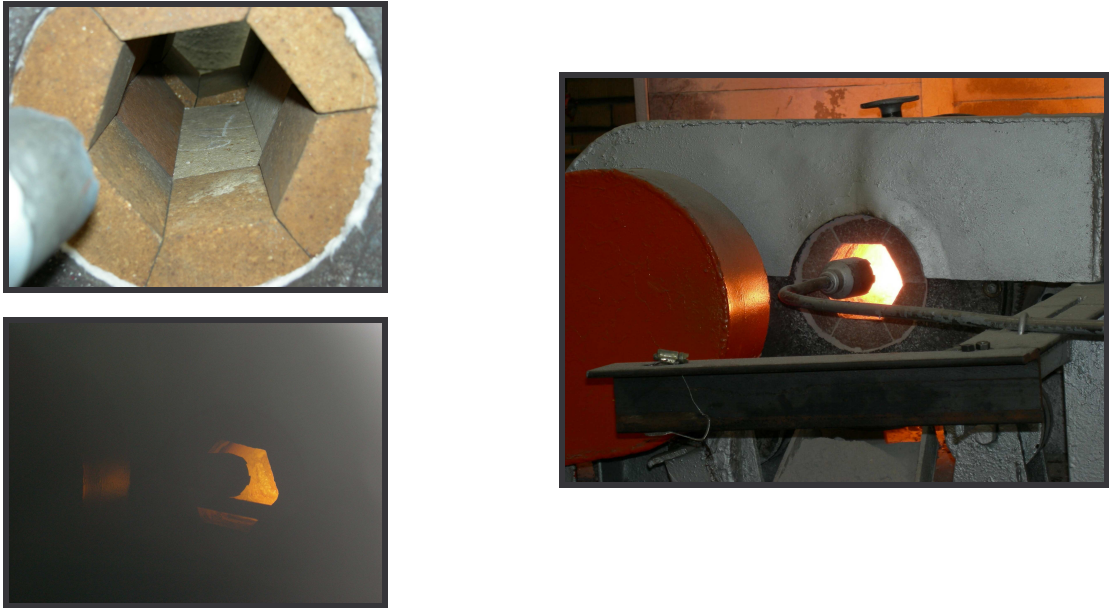


Figura 5.16. Horno rotatorio utilizado para la prueba de ataque dinámico.

Una vez terminada la prueba se prosiguió a retirar las probetas del horno rotatorio y examinarlas visualmente (ver figura 5.17). Por último, con el fin de evaluar el grado de penetración y las posibles reacciones presentes entre el clinker y la microestructura refractaria de cada formulación estudiada, las probetas fueron seccionadas haciendo un corte de 3" tomando como referencia a la cara de la probeta expuesta a la llama directa. Del resto de la probeta se obtuvieron muestras más pequeñas de 1" x 1" x 1" de cada formulación para el análisis posterior mediante microscopio electrónico de barrido.

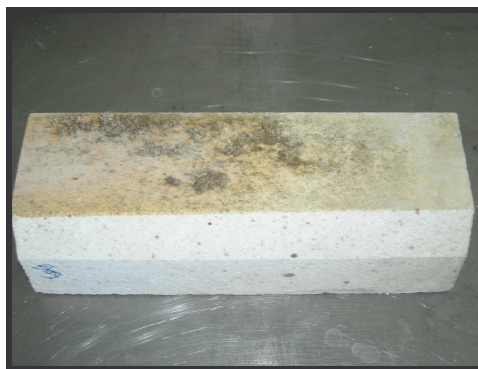


Figura 5.17. Probeta utilizada para la prueba de ataque dinámico.

5.5.8. V Modulo (Prueba de flexión)

Los ladrillos refractarios en servicio, están sometidos a una combinación de esfuerzos de compresión y tracción. El ensayo de flexión es llevado a cabo para obtener los parámetros que sirven para el diseño de materiales que se encontrarán sujetos en servicio a esfuerzos combinados de tensión-compresión (como en los hornos rotatorios) teniendo como objetivo, probar que estos materiales tengan la capacidad de soportar un rango de deformación sin llegar a fracturarse.

Mediante el ensayo de flexión, la superficie superior de la pieza está sometida a un esfuerzo de compresión mientras que la superficie inferior está sometida a esfuerzos de tracción.

El procedimiento para el desarrollo de la prueba del V Modulo fue el siguiente: se utilizaron un total de 6 probetas con dimensiones de 130 x 20 x 15 mm (ver figura 5.18). Se condujeron pruebas mediante el método de tres puntos en cada una de las probetas a temperatura ambiente mediante el uso de una máquina universal, aplicando carga de 0.1 MPa/seg hasta producir la fractura.

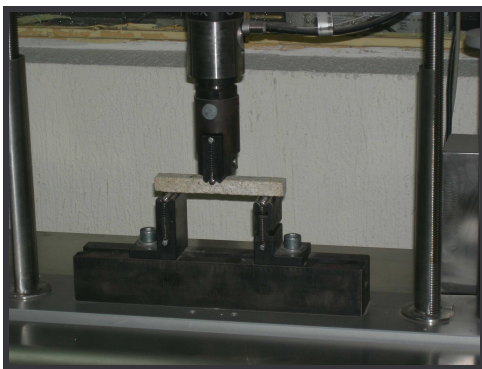


Figura 5.18. Prueba del V Modulo.

Capítulo VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de la caracterización de los ladrillos refractarios para cada una de las formulaciones propuestas en el presente estudio, además de los resultados de las pruebas llevadas a cabo. En base a los resultados, se discute la influencia que tiene la adición de la espinela magnesia-alúmina sobre las propiedades de la formulación refractaria entre la magnesia (MgO) y el circonato de calcio (CaZrO_3).

6.1. Difracción de rayos-X (DR-X)

Los análisis mediante difracción de rayos-X llevados a cabo a los ladrillos refractarios sinterizados de las 5 formulaciones, dieron como resultado difractogramas en donde se detectaron las fases cristalinas presentes en cada uno de los ladrillos correspondientes a las formulaciones propuestas en el presente estudio.

La figura 6.1 muestra de manera comparativa los patrones de difracción de cada una de las 5 formulaciones. En dichos difractogramas se puede apreciar que en cada una de las formulaciones, se hacen presentes como fases en común la magnesia (MgO), circonato de calcio no-estequiométrico ($\text{CaO}_{0.15}\text{ZrO}_{0.85}\text{O}_{1.85}$), circonato de calcio (CaZrO_3), sin embargo a partir de la formulación B a la D aparece una tercera fase

identificada como espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4), ésto debido que las formulaciones B a la D presentan mayor contenido de dicha fase (3.6, 4.8 y 6 en por ciento en peso respectivamente).

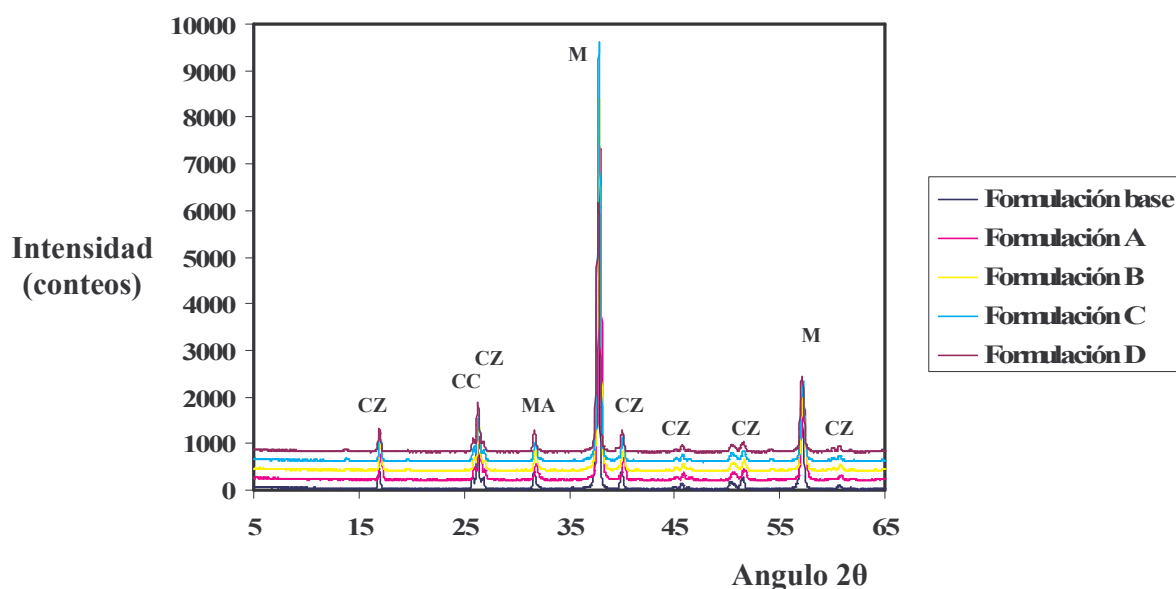


Figura 6.1. Difracción de rayos-X de las 5 formulaciones evaluadas en el presente estudio; M=MgO, CZ= CaZrO_3 , CC= $\text{CaO}_{0.15}\text{ZrO}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, MA= MgAl_2O_4 .

6.2. Análisis Químicos

En la tabla 6.1, se presentan los resultados de los análisis químicos mediante el método de fluorescencia de rayos-X, realizados a un ladrillo refractario posterior al proceso de sinterizado para cada una de las formulaciones. En dichos análisis, se puede apreciar que los valores obtenidos en porcentaje en peso para cada compuesto en las 5 formulaciones propuestas, son muy congruentes con aquellas cantidades manejadas para formar las mezclas refractarias (tabla 5.5). Con lo cual, se puede decir que hubo una buena homogenización durante el proceso de mezclado.

Además, en base a estos resultados de análisis químicos a diferencia de los llevados a cabo mediante difracción de rayos-X, el contenido ascendente de la fase espinela magnesia-alúmina pudo ser apreciado con total claridad. Cabe mencionar que tanto la espinela magnesia-alúmina como el circonato de calcio están formados por la

combinación de dos óxidos es por esta razón que en los resultados del análisis químico no son mostrados los valores absolutos de estos compuestos sino que se muestra el contenido de cada uno de los óxidos que lo forman.

Tabla 6.1. Análisis químicos de los ladrillos refractarios posterior a su proceso de sinterizado.

Compuesto	Formulaciones (Composición en % en peso)				
	Base	A	B	C	D
MgO	85.598	83.871	83.509	82.239	81.068
CaO	4.640	4.657	4.381	4.598	4.868
Al₂O₃	0.281	2.038	2.859	3.406	3.993
ZrO₂	8.879	8.791	8.624	9.015	9.426
SiO₂	0.489	0.437	0.349	0.441	0.383
Fe₂O₃	0.155	0.187	0.217	0.205	0.209

6.3. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

En el capítulo de metodología experimental, se hizo mención que los ladrillos refractarios de cada una de las formulaciones fueron caracterizados por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido con la finalidad de observar la microestructura, identificar las fases presentes y poder evaluar la función de la espinela magnesia-alúmina como posible liga cerámica en la mezcla refractaria MgO-CaZrO₃.

En la figura 6.2 se muestra una micrografía que corresponde a una sección de un ladrillo sinterizado de la formulación base (sin adición de espinela) a una magnificación de 100X. En ésta se aprecia de manera general la microestructura del refractario en donde se puede ver que hay una buena distribución de fases con cierto grado de porosidad, se pueden apreciar granos grandes de color gris oscuros y otros granos más pequeños de color claro. Ya haciendo un análisis microestructural más a fondo con magnificaciones de 250X y 500X (ver figura 6.3 y 6.4), las observaciones señalan una microestructura con distribución de fases homogénea, registrándose un grado de porosidad medio (presentándose con apariencia de color negro o negrusco), en la micrografía se identifican dos tipos de fases, la primera de ellas identificada como MgO mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) de la figura 6.5, correspondiente a las partículas oscuras (1) observadas en las micrografías, la fase clara (2) presente en la microestructura identificada como circonato de calcio mediante el espectro de la figura 6.6. De la microestructura de esta combinación podemos observar que hay evidencia de que aparecen ángulos dihédricos de 120° , básicamente entre las partículas de circonato de calcio (fase clara), lo que nos da indicio de una buena sinterización; también existe la apariencia de un enlace fuerte entre las partículas de magnesio-circonato de calcio.

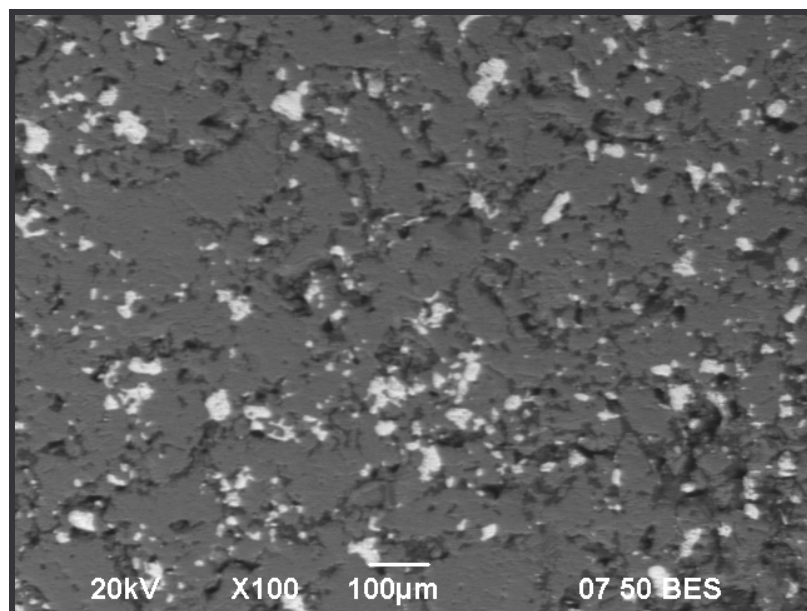


Figura 6.2. Microestructura de la formulación base posterior al proceso de sinterizado. 100X. Técnica de electrones retrodispersados.

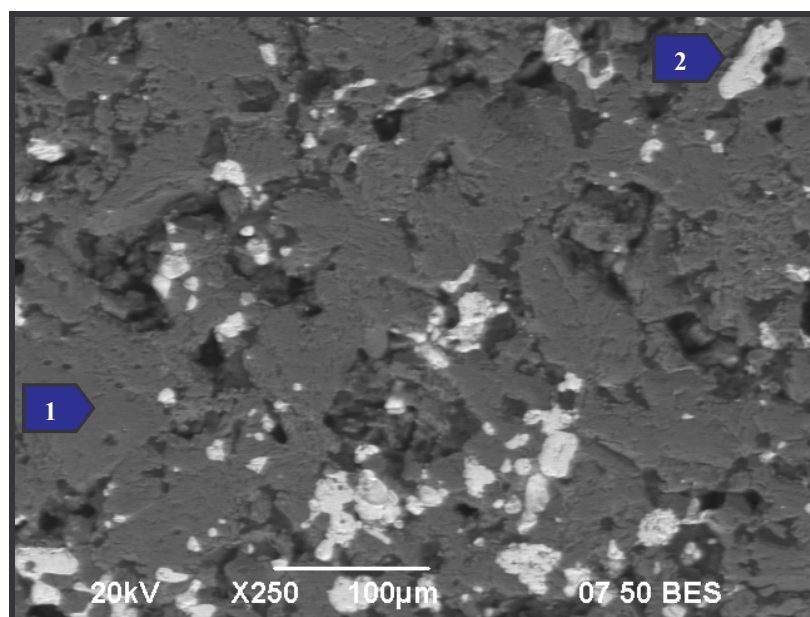


Figura 6.3. Microestructura de la formulación base posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

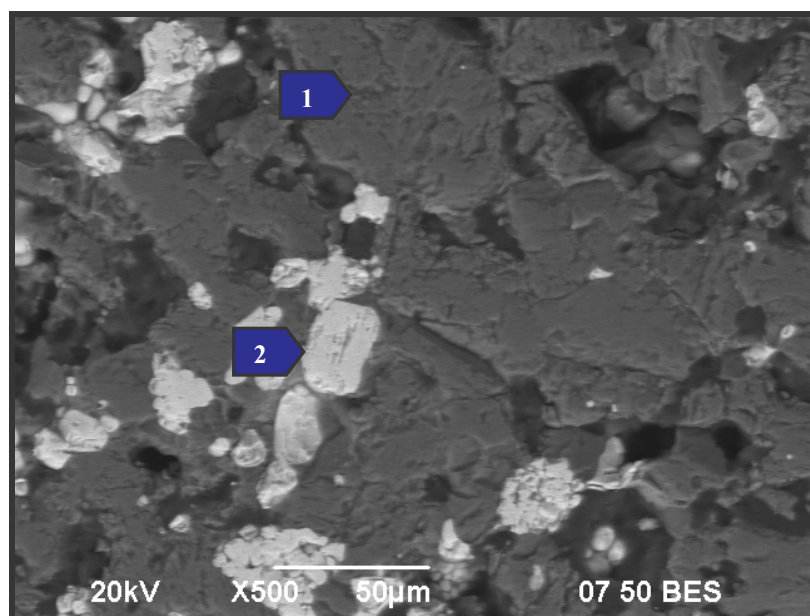


Figura 6.4. Microestructura de la formulación base posterior al proceso de sinterizado. 500X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

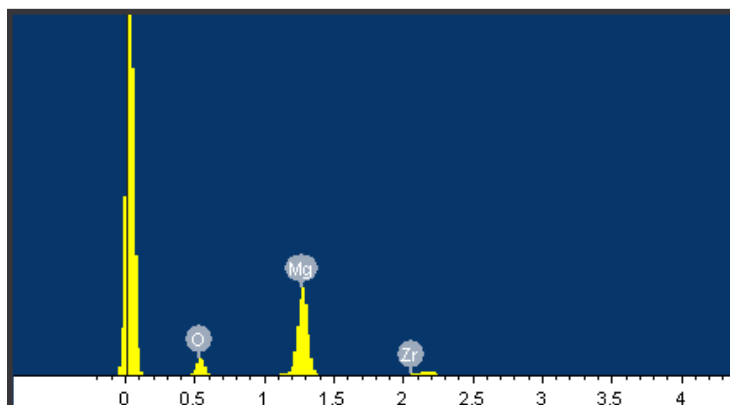


Figura 6.5. Análisis de EDS de la fase oscura en la microestructura de la figuras 6.3 y 6.4, identificada como magnesia (1).

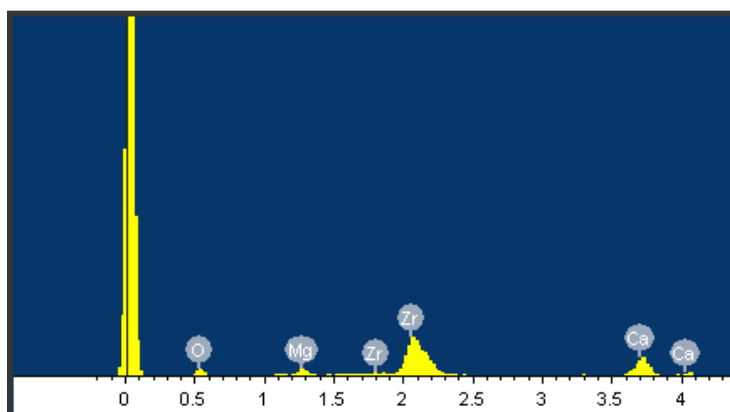
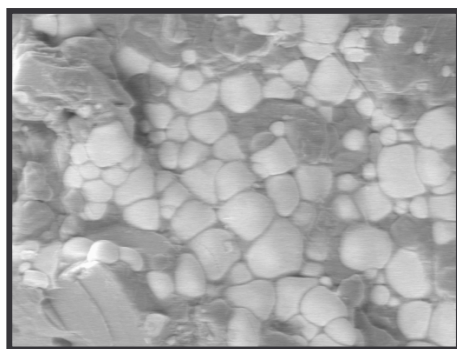
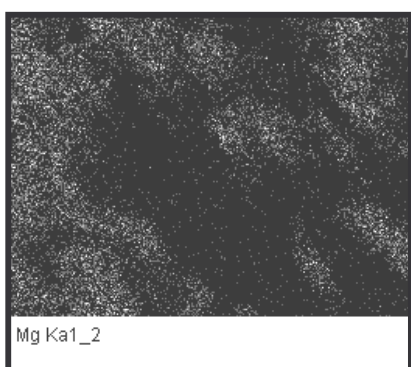


Figura 6.6. Análisis de EDS de la fase clara en la microestructura de las figura 6.3 y 6.4, identificada como circonato de calcio (2).

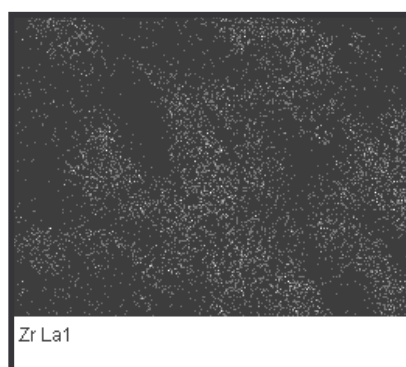
Para el análisis microestructural realizado a la formulación A, la cual presenta una adición de espinela magnesia-alúmina del 2.5% en peso, se optó por realizar primeramente un mapeo general haciendo una detección de los elementos presentes en la microestructura del ladrillo refractario, donde se localizó al magnesio, circonio, calcio y aluminio con lo cual se supuso la localización de la fase espinela magnesia-alúmina MgAl_2O_4 en la microestructura (ver figura 6.7).



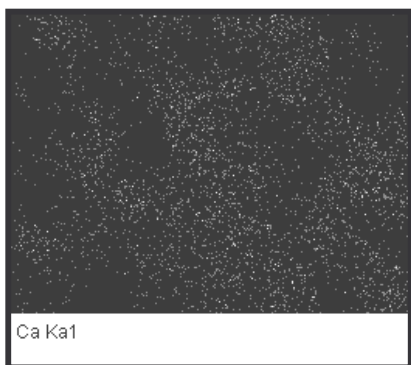
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.7. Mapeo general en donde se muestra la distribución de fases en la microestructura de la probeta sinterizada de la formulación A. a) Micrografía del área examinada por la técnica de mapeo, b) Distribución del magnesio, c) Distribución del circonio, d) Distribución del calcio, e) Distribución del aluminio.

Una vez observada la posible ubicación del aluminio se prosiguió con el análisis puntal para identificar la fase espinela magnesia-alúmina MgAl_2O_4 , resultando la localización de la misma en los límites de grano entre las partículas de circonato de calcio y magnesia como es señalado en la figura 6.8 corroborándolo mediante el análisis puntal de espectrometría de dispersión de energía (EDS) de la figura 6.9.

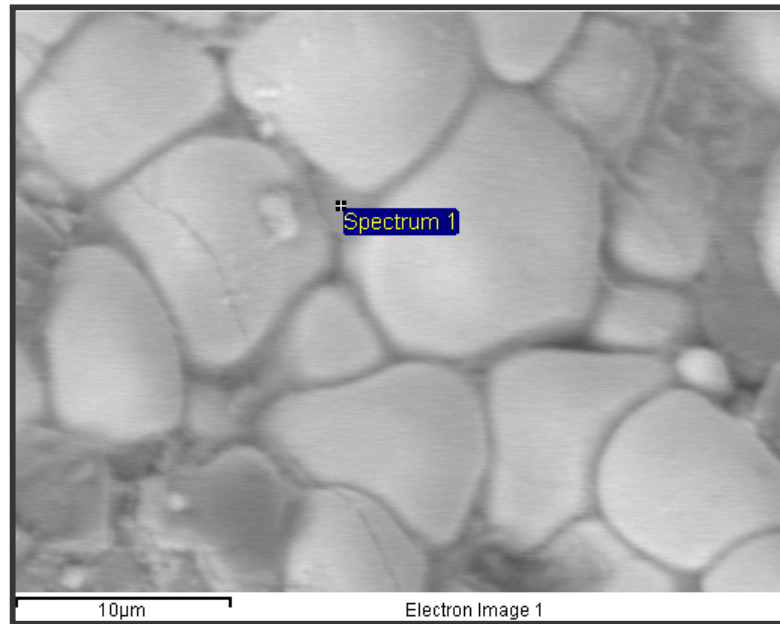


Figura 6.8. Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado, en esta micrografía se señala la ubicación de la espinela magnesia-alúmina entre los límites de grano de las partículas de circonato de calcio y magnesia.

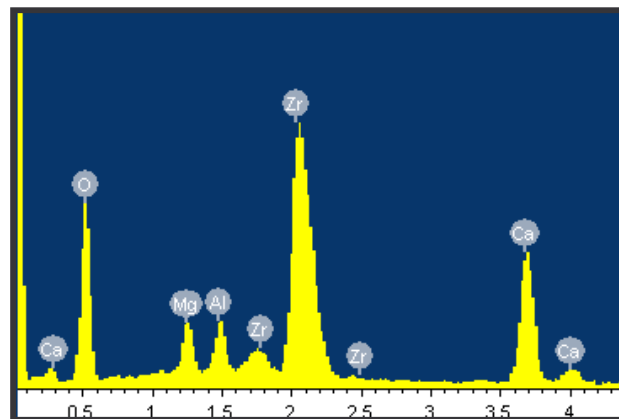


Figura 6.9. Análisis de EDS de la fase espinela magnesia-alúmina MgAl_2O_4 en la microestructura de la figuras 6.8.

Ya localizada la fase espinela magnesia-alúmina MgAl_2O_4 en la microestructura del ladrillo refractario de la formulación A, se llevaron a cabo varias examinaciones microestructurales a distintas magnificaciones (100X, 1200X y 2500X). En la figura 6.10 se presenta la micrografía correspondiente a una magnificación de 100X, en ella se puede apreciar una microestructura con una distribución de fases homogénea, se presenta porosidad media (color negro o negrusco); al igual que en la formulación base se presentan dos fases una gris oscura y otra gris clara, las cuales corresponden a la magnesia y al circonato de calcio respectivamente.

De las micrográficas de las figuras 6.11 y 6.12 se pudo apreciar que el enlace presente entre las partículas de magnesia y circonato de calcio es un enlace fuerte. Además, es preciso hacer la aclaración que en ambas micrografías se observa una tercer fase más oscura pero en realidad es la capa de grafito que fue utilizada para convertir a la muestra cerámica en conductora, solo que esta capa en ciertas zonas no fue tan delgada como se hubiese querido, esto debido a factores concernientes al funcionamiento del dispositivo usado para depositar la capa de grafito en la muestra cerámica.

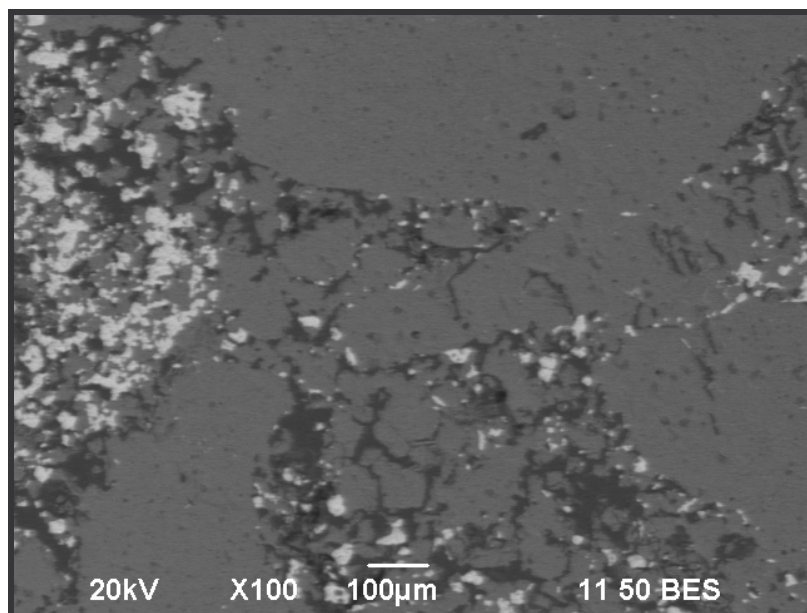


Figura 6.10. Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado. 100X. Técnica de electrones retrodispersados

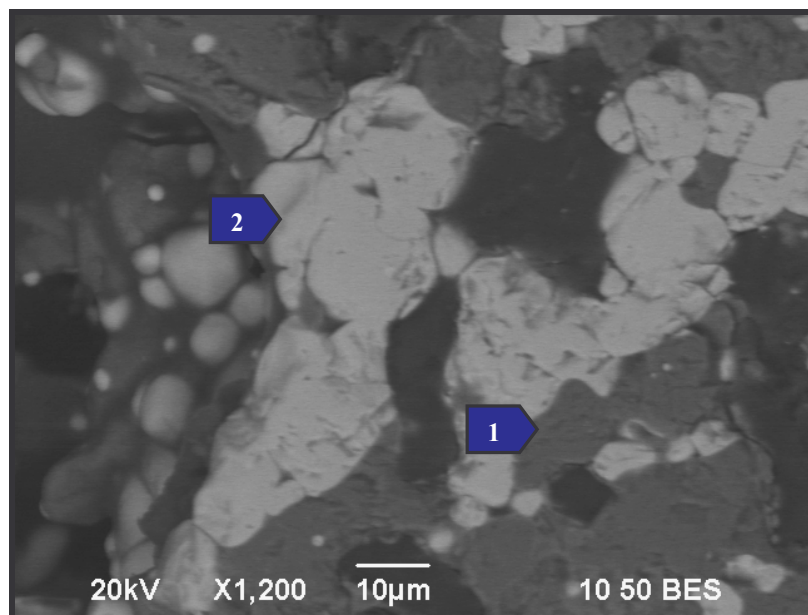


Figura 6.11. Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado. 1200X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3 .

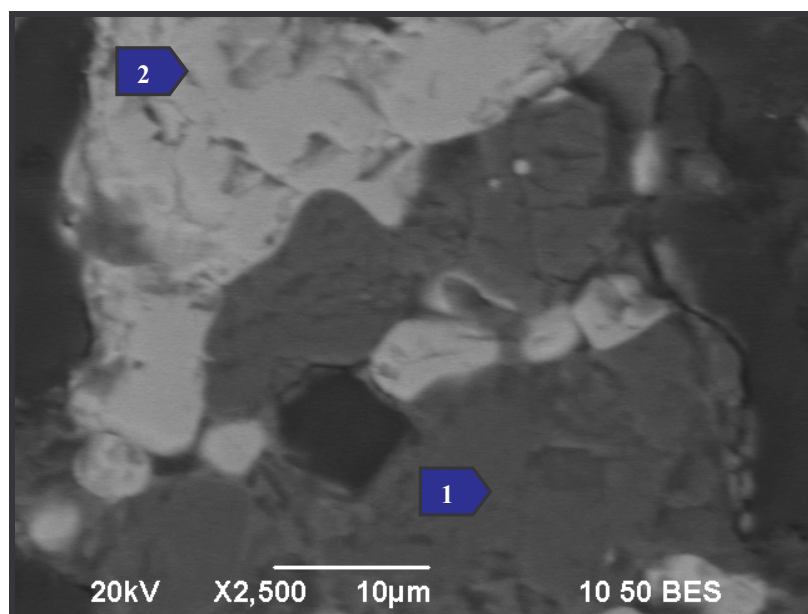


Figura 6.12. Microestructura de la formulación A posterior al proceso de sinterizado. 2500X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3 .

En los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido a las formulaciones B (3.6 % MgAl_2O_4), C (4.8 % MgAl_2O_4) y D (6.0 % MgAl_2O_4) se señala al igual que en el caso de las formulaciones base (sin contenido de MgAl_2O_4) y A (2.5 % MgAl_2O_4), la presencia de dos fases; la fase de color gris oscuro identificada mediante EDS como magnesita y la fase gris clara identificada por medio de EDS como circonato de calcio. La distribución de estas fases en la microestructura de cada una de las formulaciones analizadas (formulaciones B, C y D) es de forma homogénea, todas presentan una porosidad media y se puede observar que se desarrolló un enlace fuerte entre las partículas de magnesita y circonato de calcio, con lo cual nos da un indicio de un buen sinterizado entre dichas fases. Lo anteriormente descrito puede ser observado en las micrografías de las figuras 6.13 a la 6.18.

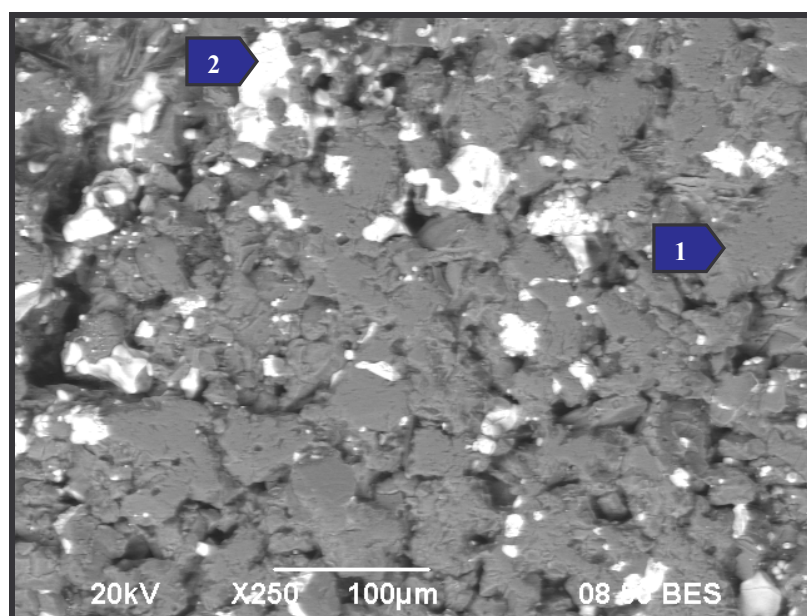


Figura 6.13. Microestructura de la formulación B posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .

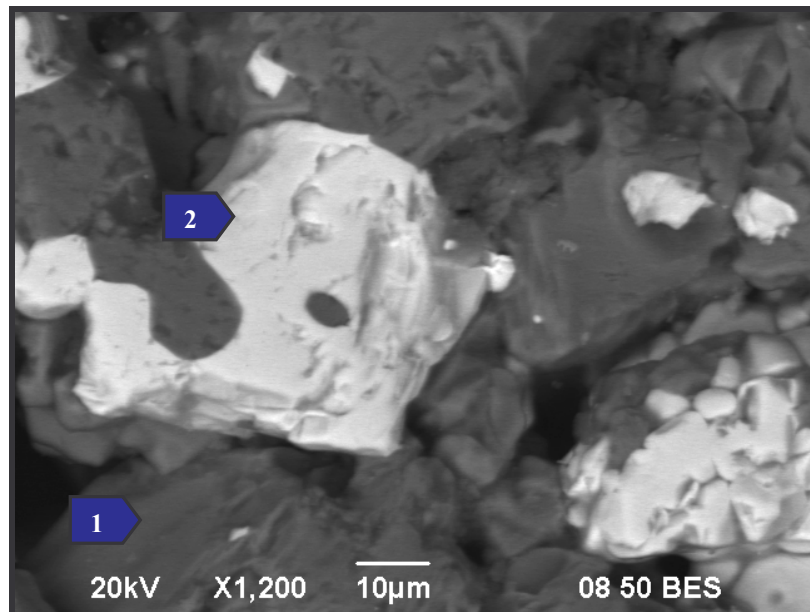


Figura 6.14. Microestructura de la formulación B posterior al proceso de sinterizado. 1200X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3 .

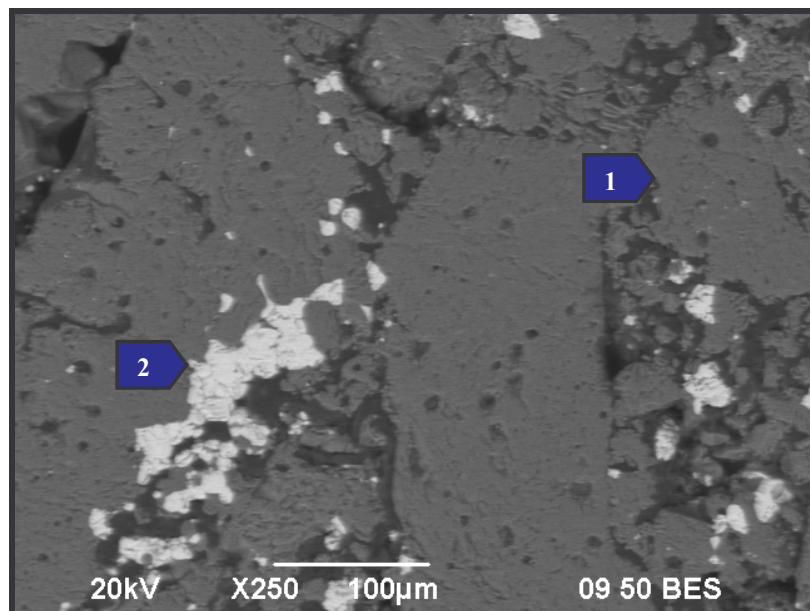


Figura 6.15. Microestructura de la formulación C posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3 .

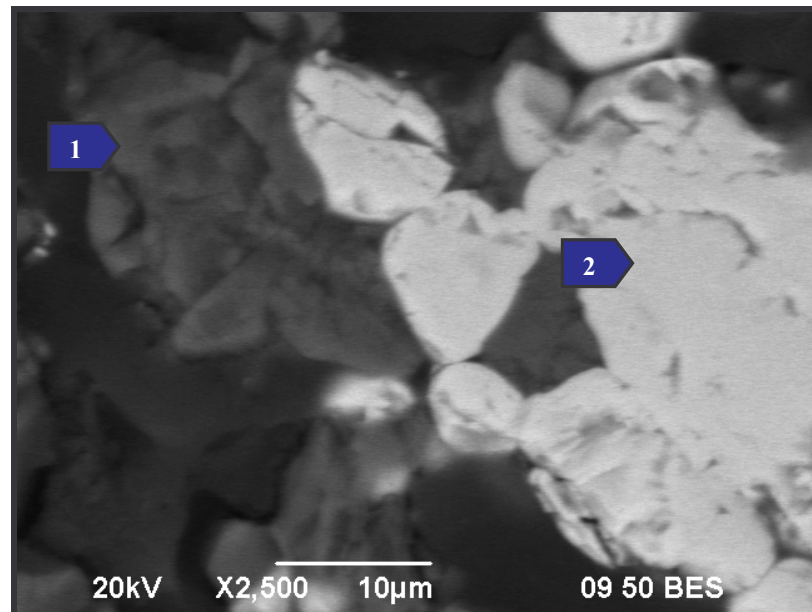


Figura 6.16. Microestructura de la formulación C posterior al proceso de sinterizado. 2500X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

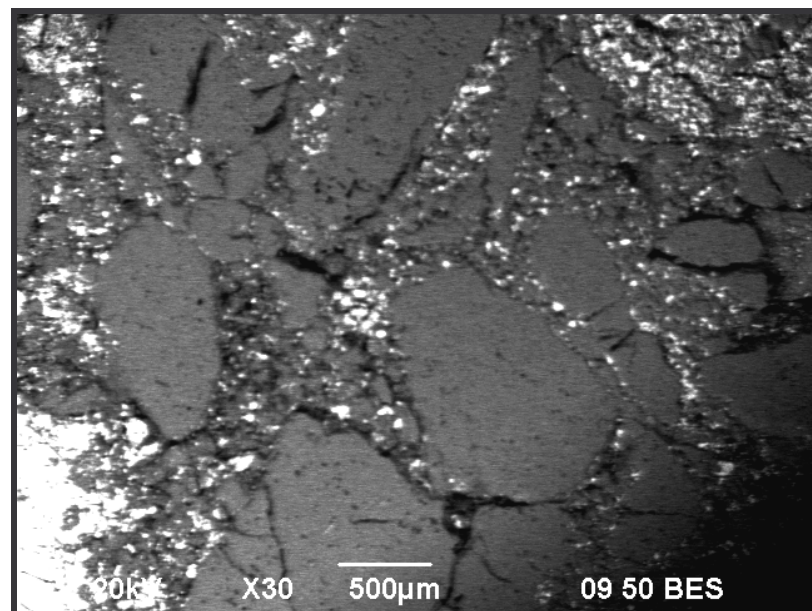


Figura 6.17. Vista general de la microestructura de la formulación D posterior al proceso de sinterizado. 30X. Técnica de electrones retrodispersados.

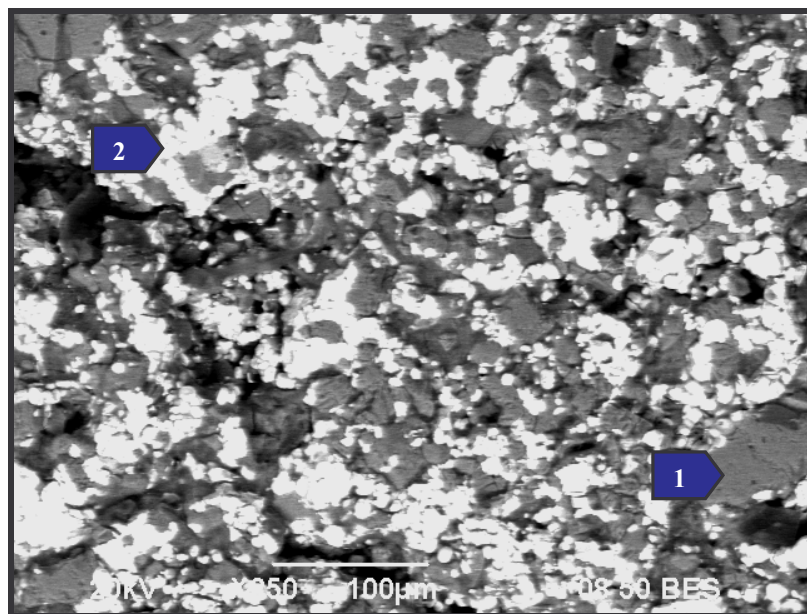
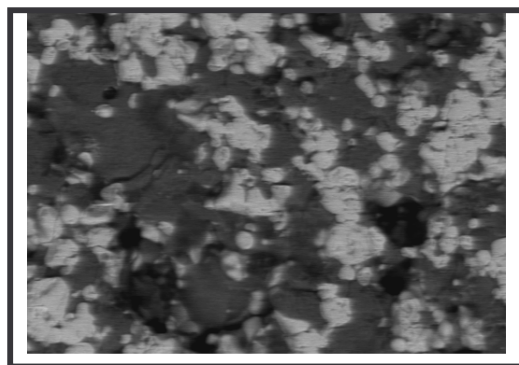


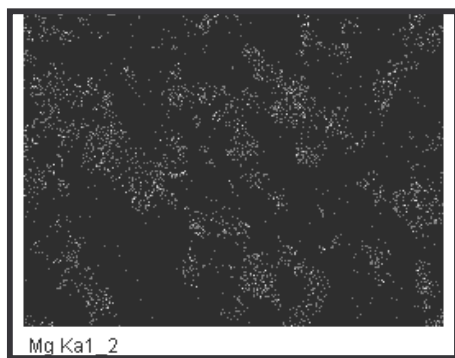
Figura 6.18. Microestructura de la formulación D posterior al proceso de sinterizado. 250X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

Ya que la fase espinela (MgAl_2O_4) no pudo ser identificada en la microestructura de las formulaciones B, C y D mediante tonalidad de color o morfología de las partículas por encontrarse en bajas concentraciones, tomando de base los resultados obtenidos de la formulación A, en donde la fase espinela magnesita-alúmina se pudo identificar a través de mapeos y análisis puntuales en las fronteras de los granos de magnesita y de circonato de calcio, así como entre las partículas de magnesita y circonato de calcio, se pudo seguir el mismo patrón de identificación para las formulaciones B, C y D confirmándose que la fase espinela magnesita-alúmina (MgAl_2O_4) está ubicada en los mismos sitios que en la formulación A.

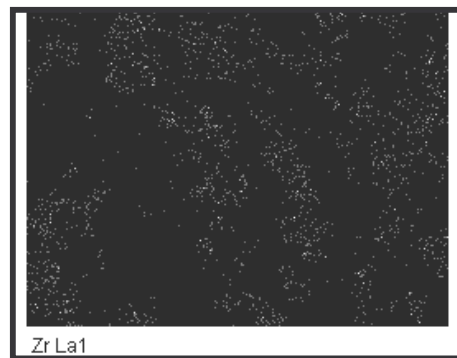
A continuación en la figura 6.19 se presenta el mapeo general de la formulación D (6% MgAl_2O_4) haciendo una detección de los elementos presentes en la microestructura del ladrillo refractario, donde se localizó al magnesio, circonio, calcio y aluminio con la finalidad de detectar a la espinela magnesita-alúmina.



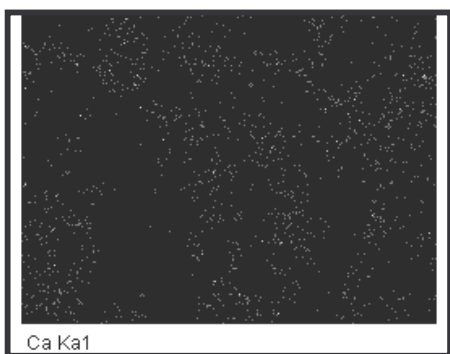
(a)



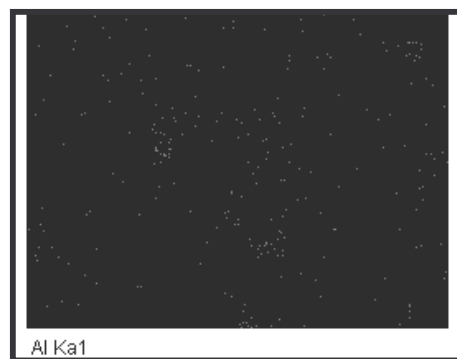
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.19. Mapeo general en donde se muestra la distribución de fases en la microestructura de la probeta sinterizada de la formulación D. a) Micrografía del área examinada por la técnica de mapeo, b) Distribución del magnesio, c) Distribución del circonio, d) Distribución del calcio, e) Distribución del aluminio.

Nuevamente la fase espinela fue ubicada en las fronteras de los granos de magnesita y de circonato de calcio, así como entre las partículas de magnesita y circonato de calcio. De acuerdo con el análisis puntual por medio de la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) de la figura 6.20 se puede señalar que la concentración de alúmina es mayor que aquella detectada en la formulación A (figura 6.9).

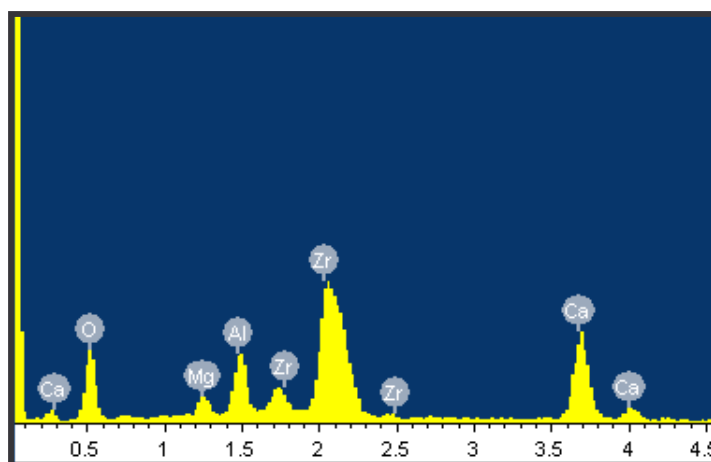


Figura 6.20. Análisis de EDS de la fase espinela magnesita-alúmina MgAl_2O_4 en la microestructura de la formulación D, la cual fue ubicada en las fronteras de grano entre la magnesita y el circonato de calcio.

6.4. Propiedades físicas

6.4.1. Densidad en verde

La densidad en verde es la densidad del ladrillo formado previo a su proceso de sinterización o quemado. En la tabla 6.2 se presentan los valores promedio obtenidos de la densidad en verde para cada una de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo.

Tabla 6.2. Promedio de los valores de la densidad en verde.

Formulación	Densidad en verde (g/cm ³)
Base	3.04
A	3.04
B	3.02
C	3.00
D	2.98

La tendencia de los valores de la densidad en verde para las formulaciones es aproximadamente de 3.01 g/cm³.

6.4.2. Densidad de secado

La densidad de secado es la densidad del ladrillo una vez que ha sido sometido al proceso de secado antes de ser sinterizado el ladrillo refractario. En la tabla 6.3 se presentan los valores promedio de las densidades de quemado obtenidos para cada una de las formulaciones propuestas en el presente trabajo.

La tendencia de los valores presentados para la densidad de secado esta aproximadamente entre 2.95 g/cm³.

Tabla 6.3. Promedio de los valores de la densidad de secado.

Formulación	Densidad de secado (g/cm ³)
Base	2.97
A	2.98
B	2.96
C	2.95
D	2.92

6.4.3. Densidad de quemado

La densidad de quemado es la densidad del ladrillo una vez que ha sido sinterizado o quemado. En la tabla 6.4 se presentan los valores promedio de las densidades de quemado obtenidos para cada una de las formulaciones propuestas en el presente trabajo.

La tendencia de los valores presentados para la densidad de quemado está aproximadamente entre 2.94 g/cm³.

Tabla 6.4. Promedio de los valores de la densidad de quemado.

Formulación	Densidad de quemado (g/cm ³)
Base	2.93
A	2.95
B	2.98
C	2.93
D	2.92

6.4.4. Densidad y Porosidad aparente

En la tabla 6.5 se presentan los valores promedios de densidad aparente obtenidos de las formulaciones evaluadas en el presente estudio. Los valores muestran una tendencia hacia una densidad aparente del 2.98 g/cm³.

Tabla 6.5. Promedio de los valores de la densidad aparente.

Formulación	Densidad aparente (g/cm ³)
Base	2.94
A	3.01
B	3.01
C	2.98
D	2.96

Los valores de porosidad aparente, absorción de agua y gravedad específica, obtenidos para cada una de las formulaciones estudiadas en este trabajo se presentan en la tabla 6.6.

La tendencia del valor de porosidad aparente apunta a un 18%, similar al rango de valores que se presentan en los ladrillos comerciales, los cuales se encuentran entre los valores de 14% al 19% de porosidad. Se dice en la industria refractaria, que para que un ladrillo sea bueno este no debe exceder valores del 20% de porosidad, ya que es posible que el ladrillo falle más fácilmente en operación.

La porosidad alcanzada por los ladrillos refractarios de las cinco formulaciones evaluadas en este estudio fue buena, ya que también se pretende de que por medio de la porosidad (textura del ladrillo refractario), la costra de clinker de cemento se adhiera más fácilmente al ladrillo refractario, lo cual implica una mayor protección para el ladrillo refractario.

Tabla 6.6. Promedio de los valores de la porosidad aparente, absorción de agua y gravedad específica.

Propiedades	Formulaciones				
	Base	A	B	C	D
% Porosidad	18.47	17.15	17.05	18.09	18.62
% Absorción H ₂ O	6.23	5.69	5.65	6.06	6.27
Gravedad específica	3.63	3.63	3.63	3.63	3.64

6.5. Resistencia la compresión en frío

Los resultados de la prueba a la compresión en frío se presentan en la tabla 6.7. Los valores reportados son los esfuerzos máximos a la compresión de cada una de las formulaciones evaluadas.

Adicionalmente se presenta un gráfico en la figura 6.21, el cual sirve como comparación visual de los valores entre cada formulación y ayuda para poder definir la relación existente entre la resistencia a la compresión en frío con respecto a la adición de espinela magnesia-alúmina (MgAl₂O₄).

Tabla 6.7. Promedio de los valores de la prueba a la compresión en frío.

Formulación	Compresión (MPa)
Base	39.61
A	54.18
B	56.54
C	47.20
D	49.25

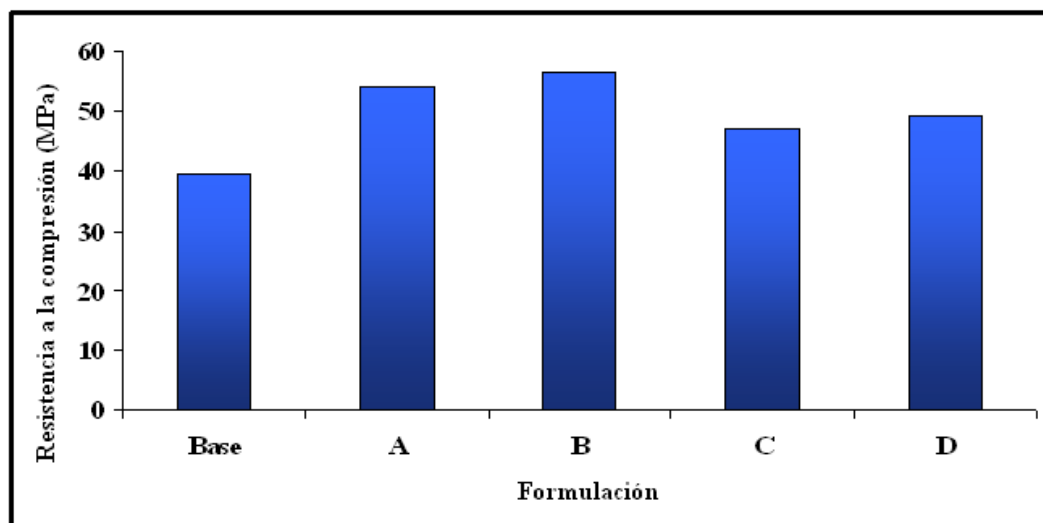


Figura 6.21. Gráfica de comparación de los valores promedio de la resistencia a la compresión de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.

Como se puede apreciar en el gráfico, hay una tendencia al incremento en la resistencia a la compresión de las formulaciones evaluadas al adicionar la espinela magnesia-alúmina. Se observa que hay un máximo de resistencia a la compresión correspondiente a la formulación B y después baja a valores muy similares como si se mantuviera constante, este comportamiento puede ser explicado en términos de porosidad, ya que en base a los resultados obtenidos en dicha prueba se observa a la formulación B como aquella con menor contenido de porosidad, por lo tanto obteniendo el valor de resistencia máximo entre las cinco formulaciones.

Los valores obtenidos de resistencia a la compresión en las cinco formulaciones evaluadas en este estudio, son comparables a los ya existentes comercialmente hablando (como ejemplo los ladrillos de magnesia-hercinita usados actualmente en los hornos rotatorios para cemento alcanzan valores de 80-85 MPa y los ladrillos de magnesia-espinel 50-55 MPa; los de cromo 35-40 MPa y los de magnesia-carbón 30-35 MPa los cuales son usados en la industria del acero), por lo tanto estas formulaciones propuestas, presentan una adecuada resistencia a la compresión si se quieren dirigir para su uso en los hornos rotatorios para cemento.

6.6. Modulo de ruptura en frío

En la tabla 6.8 se muestran los valores promedios de la prueba del modulo de ruptura en frío (MOR) para cada unas de las formulaciones evaluadas. En esta prueba se reportó la carga máxima al momento de la ruptura.

El gráfico de la figura 6.22, es una comparación visual de los valores entre cada formulación, con esto se puede definir la relación existente entre el modulo de ruptura en frío con respecto a la adición de espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4).

Tabla 6.8. Promedio de los valores de la prueba del modulo de ruptura en frío (MOR).

Formulación	Modulo de ruptura en frío (MPa)
Base	9.60
A	12.65
B	11.63
C	8.70
D	9.51

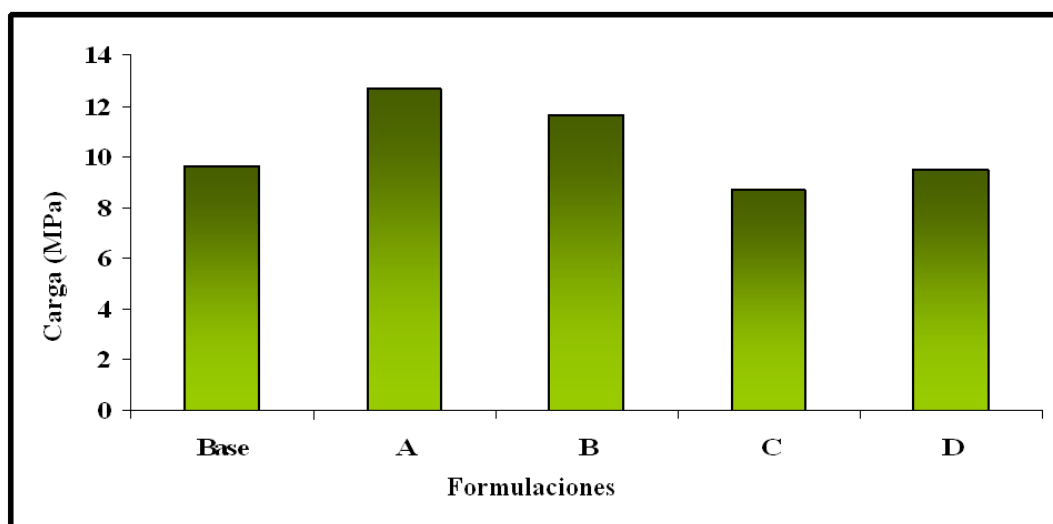


Figura 6.22. Gráfica de comparación de los valores promedio del modulo de ruptura en frío de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.

Mediante el gráfico de la figura 6.22, se puede observar que el contenido más favorable de espinela magnesia-alúmina para el aumento del modulo de ruptura en frío es alcanzada en la formulación identificada como A (2.5% en peso de MgAl_2O_4).

Los valores alcanzados en la prueba del modulo de ruptura en frío son bastante aceptables en todas las formulaciones evaluadas en este trabajo.

6.7. Modulo de ruptura en caliente

En la tabla 6.9 se presentan los valores promedios de la prueba del modulo de ruptura en caliente (H MOR) para cada unas de las formulaciones estudiadas. En esta prueba se reportó la carga máxima al momento de la ruptura.

En la figura 6.23 el gráfico señala una comparación visual de los valores entre cada formulación, con esto se trata de definir la relación existente entre el modulo de ruptura en caliente con respecto a la adición de espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4).

Tabla 6.9. Promedio de los valores de la prueba del modulo de ruptura en caliente (H MOR).

Formulación	Modulo de ruptura en caliente (Kg/cm^2)
Base	59.40
A	144.40
B	126.80
C	116.20
D	121.60

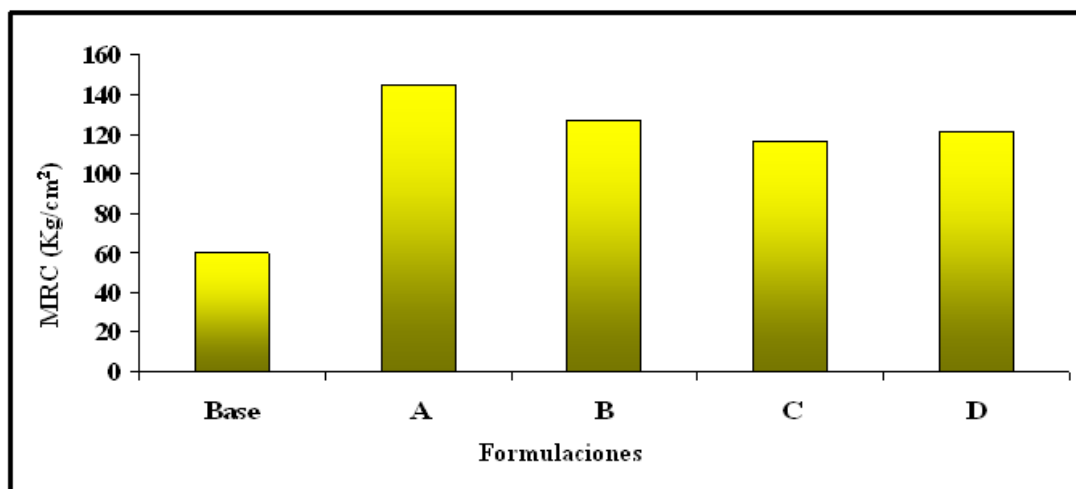


Figura 6.23. Gráfica de comparación de los valores promedio del modulo de ruptura en caliente de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo.

Analizando el gráfico de la figura 6.23, se puede observar que existe una tendencia al incremento de la resistencia al modulo de ruptura en caliente al ser agregado la espinela magnesia-alúmina. El contenido más favorable de espinela para el aumento del modulo de ruptura en caliente es alcanzada en la formulación identificada como A (2.5% en peso de MgAl_2O_4).

Los valores alcanzados en esta prueba son bastante aceptables en todas las formulaciones evaluadas en el presente estudio, obteniéndose valores comparables a los ya conocidos comercialmente (ejemplo los ladrillos de magnesia-carbón con valores aproximados a los 30 kg/cm^2 y los ladrillos magnesia-espinela con valores aproximados entre los $80\text{-}100 \text{ kg/cm}^2$).

6.8. Pruebas de ataque químico

6.8.1. Ataque químico estático

Como se mencionó en la metodología (sección 5.5.6.), los ladrillos de las cinco formulaciones fueron sometidas a la prueba estática con harina cruda para clinker de cemento. Una vez terminado el proceso de quemado, ya enfriadas las probetas se determinó en forma manual la adherencia del clinker fundido en las paredes internas del cilindro tomando el siguiente criterio:

Adherencia nula	-	clinker totalmente suelto
Adherencia moderada	-	clinker débilmente adherido
Adherencia fuerte	-	clinker prácticamente adherido a las probetas

Los resultados de estas observaciones se dan a continuación en la tabla 6.10, en ésta se incluye un dato de distancia de mojado o penetración del clinker de cemento en la probeta y ésta se midió desde la base del orificio hasta la distancia en que llegó a mojarse el ladrillo.

Tabla 6.10. Prueba de adherencia de clinker en las formulaciones refractarias.

Formulación	Distancia de penetración (mm)	Tipo de adherencia
Base	9.09	Adherencia moderada
A	6.37	Adherencia fuerte
B	5.61	Adherencia fuerte
C	5.68	Adherencia moderada
D	5.71	Adherencia fuerte

Ya bien definida el tipo de adherencia, se prosiguió al análisis por medio de microscopía electrónica de barrido.

En la figura 6.24 y 6.25 se presenta un patrón de microestructura que se repitió en las cinco formulaciones estudiadas en el presente trabajo al ser sometidas al ataque químico estático. Este análisis se llevó a cabo sobre la parte superior de un corte transversal de las muestras sin pulir, esta sección es donde tuvo lugar el contacto de la harina cruda para clinker de cemento con el ladrillo refractario.

En estas microestructuras se observa la adherencia de la costra de clinker de cemento sobre la superficie del ladrillo.

Se puede enunciar que en este caso particular, es muy favorable y deseado que la costra se adhiera a la superficie del ladrillo refractario, ya que ésta opera como una barrera protectora cuando en operación el refractario tenga que soportar cargas térmicas altas y fluctuaciones de temperatura.

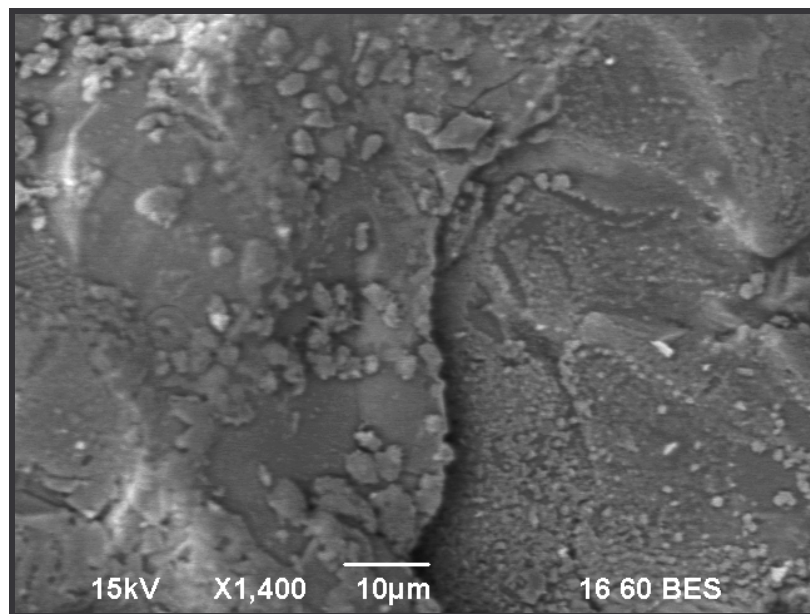


Figura 6.24. Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie del ladrillo refractario, este tipo de microestructura se presentó a lo largo de todo el análisis microestructural para las cinco formulaciones evaluadas. 1400X técnica de electrones retrodispersados.

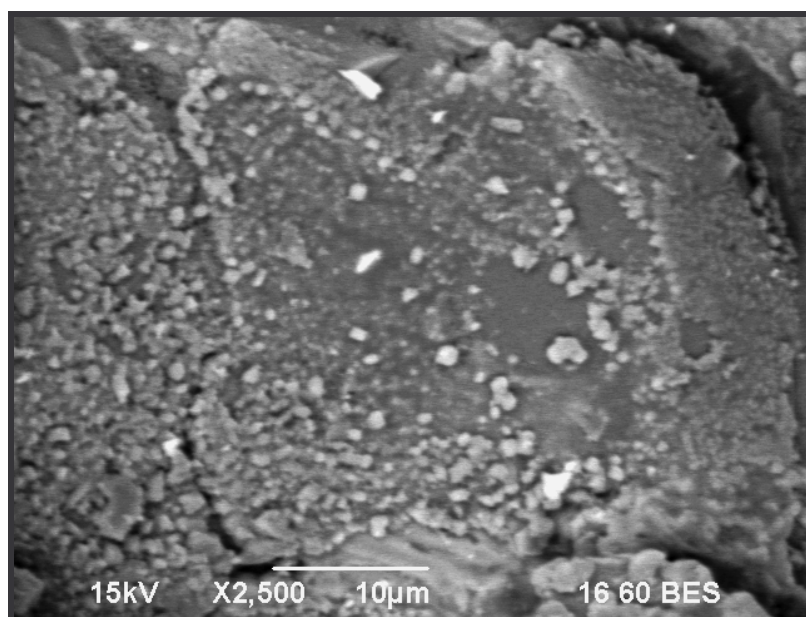


Figura 6.25. Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie del ladrillo refractario, este tipo de microestructura se presentó a lo largo de todo el análisis microestructural para las cinco formulaciones evaluadas. 2500X técnica de electrones retrodispersados.

En las figura 6.26 y 6.27 se presentan micrografías correspondiente a la formulación base, la sección analizada es de la parte superior de un corte transversal de la muestra pulida, en dicha sección tuvo lugar el contacto de la harina cruda de clinker con el ladrillo refractario. En las imágenes de dichas figuras se observa la presencia de tres fases, las dos ya conocidas que son la fase magnesita (granos de color gris oscuro) y la fase circonato de calcio (granos de color gris claros), además de la tercer fase que aparece como una especie de anillos, los cuales corresponden a las fases del clinker de cemento y es corroborado por medio del análisis realizado mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS) de la figura 6.28. Hay porosidad baja en la microestructura, esto puede ser ciertamente a que algunos poros fueron penetrados por las fases de clinker de cemento por lo tanto relleno el espacio perteneciente al poro. Aunque hay evidencia de la formación de las fases de clinker de cemento, en este estudio no se encontró ninguna disolución de fases causada por el ataque de las fases de clinker de cemento; es decir la microestructura se mantiene firme debido al enlace fuerte que existe entre la magnesita y el circonato de calcio.

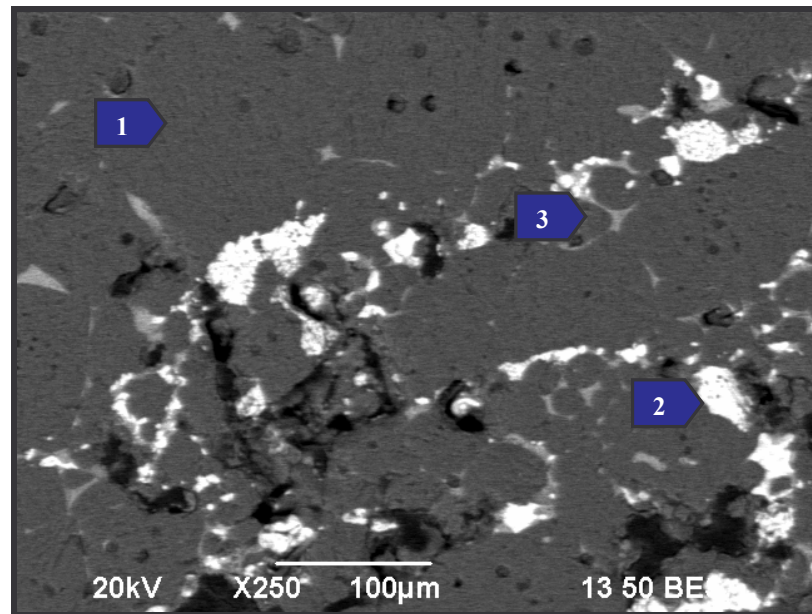


Figura 6.26. Microestructura de la formulación base, existen tres fases: 1) MgO, 2) CaZrO₃ y 3) Fases de clinker de cemento con apariencia de anillos. 250X. Técnica de electrones retrodispersados.

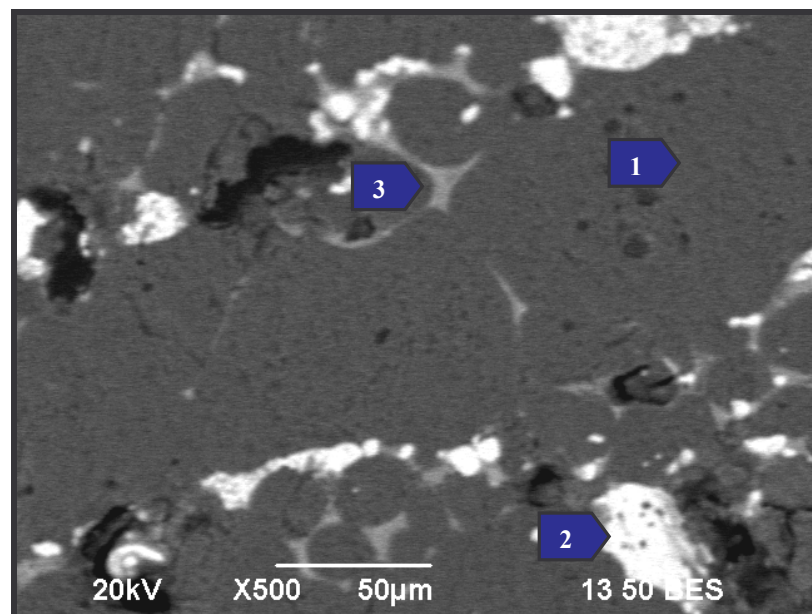


Figura 6.27. Microestructura de la formulación base, existen tres fases: 1) MgO, 2) CaZrO₃ y 3) Fases de clinker de cemento con apariencia de anillos. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.

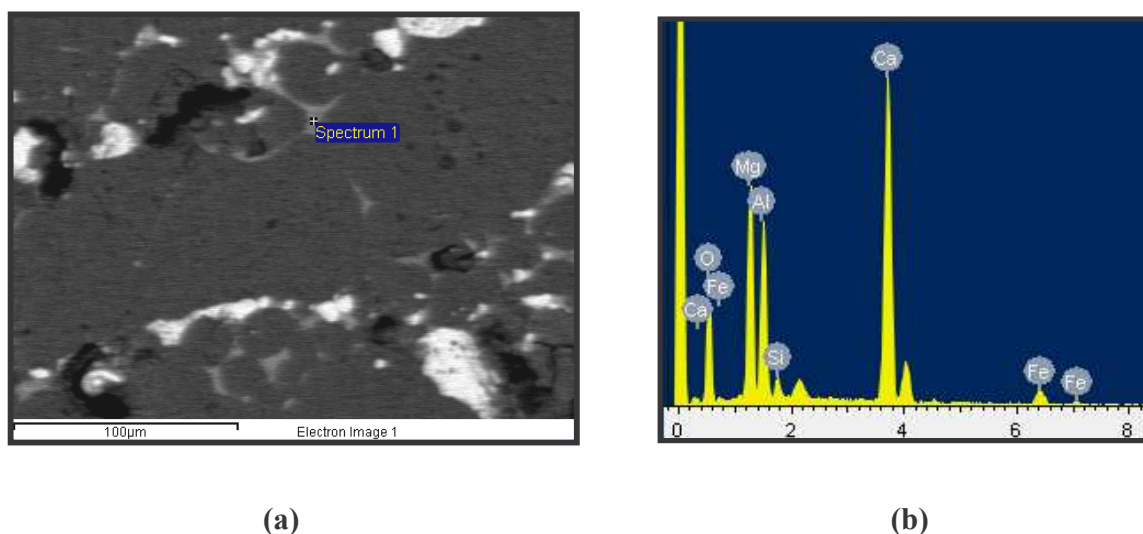


Figura 6.28. (a) Microestructura de la formulación base donde se señala la fase de clinker. (b) Análisis de EDS de la fase de clinker de cemento en la microestructura de la formulación base, se aprecia que esta fase tiene la forma de anillo.

Para las formulaciones A, B, C y D (las cuales contienen espinela magnesia-alúmina) se repitió el mismo patrón de microestructura que se presenta en la formulación base. Se distinguen tres fases; la magnesia (granos de color gris oscuro), la fase circonato de calcio (granos de color gris claros), además de la tercera fase que aparece como una especie de anillos, los cuales corresponden a las fases del clinker de cemento. Se presenta porosidad baja en la microestructura, lo cual es debido a que algunos poros fueron penetrados por las fases de clinker de cemento rellenando esos espacios existentes. Igualmente, como en la formulación base hay evidencia de la formación de las fases de clinker de cemento más sin embargo, en este estudio no se encontró ninguna disolución de fases causada por el ataque de las fases de clinker de cemento, es decir la microestructura se mantuvo firme al ataque químico debido al enlace fuerte que existe entre la magnesia y el circonato de calcio. La fase espinela magnesia-alúmina no pudo ser observada en las micrografías debido a la baja concentración de la misma.

De la figura 6.29 a la 6.39 se presentan una serie de micrografías y análisis por EDS de las formulaciones A, B, C y D de las cuales básicamente se confirma los resultados previamente descritos. Lo que se pudo observar claramente, es que las fases de clinker formadas durante el ataque químico no disuelven a ninguna fase existente en la microestructura refractaria de las formulaciones evaluadas, lo que indica una buena estabilidad estructural de los ladrillos al contacto con las fases de clinker de cemento.

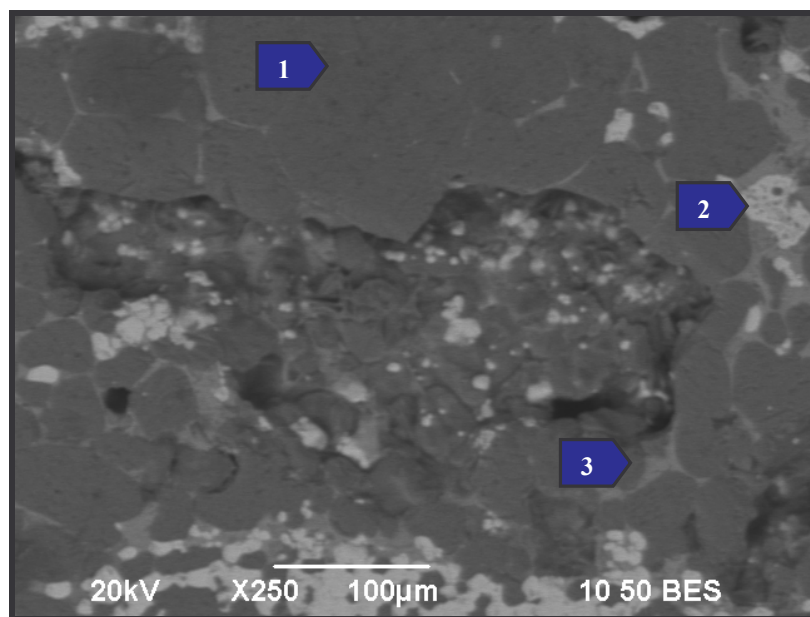


Figura 6.29. Microestructura de la formulación A, en ésta se pueden apreciar la forma de anillos de las fases de clinker. 1) MgO, 2) CaZrO_3 y 3) Fase de clinker sobre la fase de magnesio. 250X. Técnica de electrones retrodispersados.

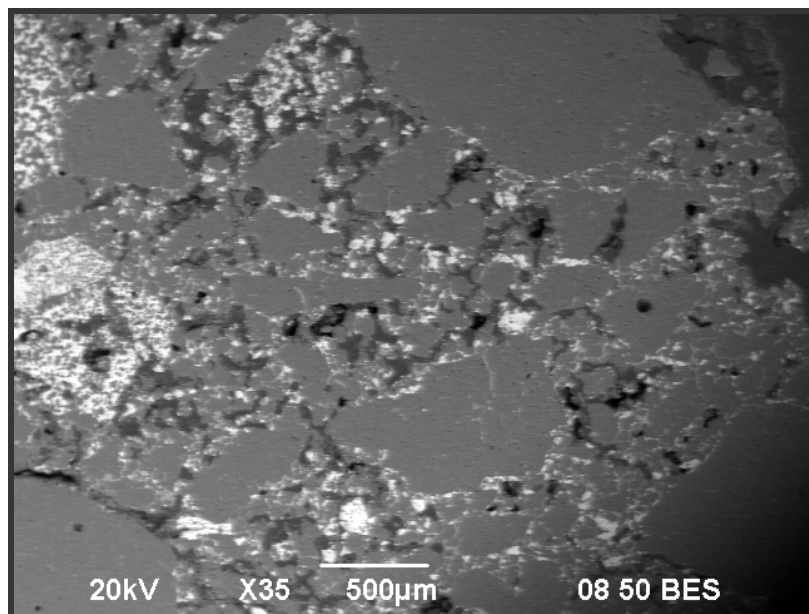


Figura 6.30. Vista general de la microestructura de la formulación B, en ésta se pueden apreciar la forma de anillos de las fases de clinker sobre la superficie del refractario. 35X. Técnica de electrones retrodispersados.

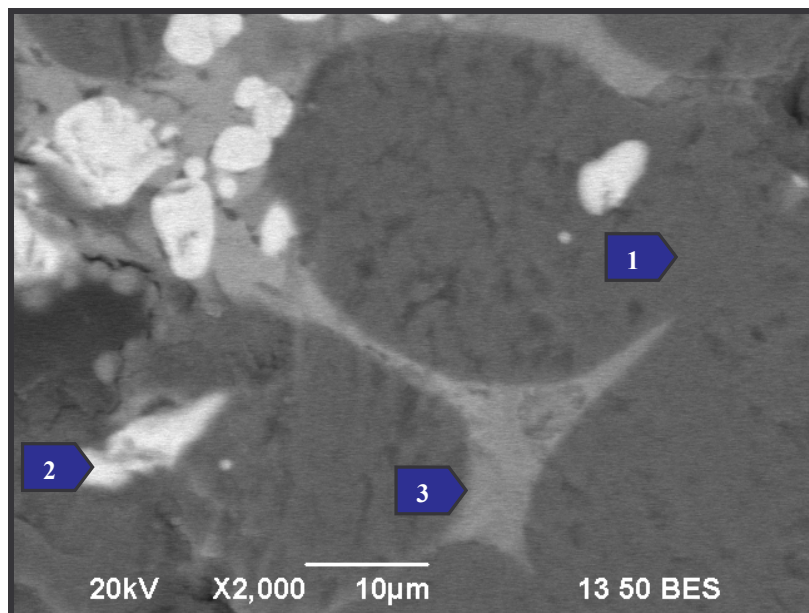


Figura 6.31. Microestructura de la formulación B, los anillos aparecen sobre la zona donde se encuentran ubicados los granos de circonato de calcio. 2000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) Circonato de calcio, 2) Magnesita y 3) Anillos de la fase de clinker.

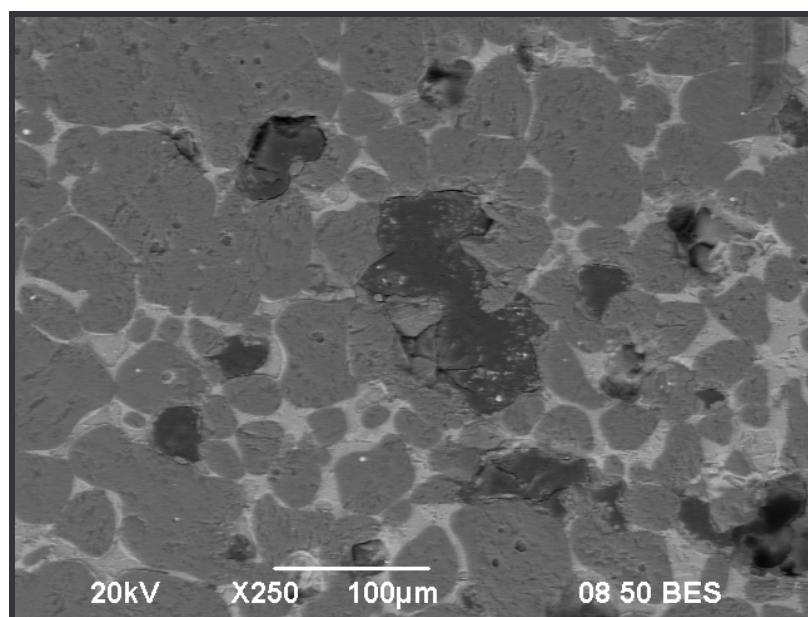


Figura 6.32. Microestructura de la formulación C. Se aprecia claramente la fase de clinker en forma de anillos. 250X. Técnica de electrones retrodispersados.

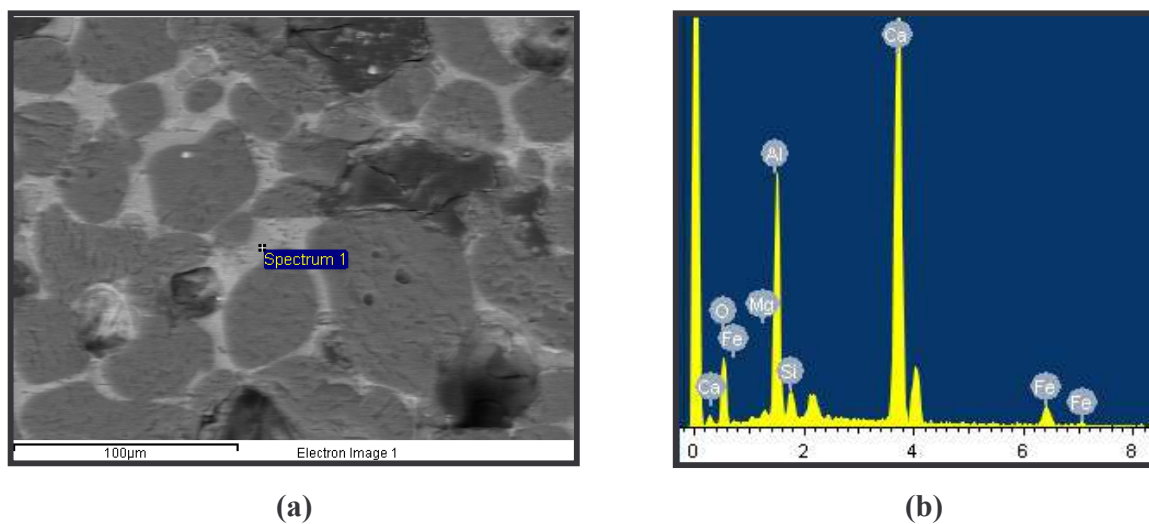


Figura 6.33. (a) Microestructura de la formulación C, donde se señala la fase de clinker. (b) Análisis de EDS de la fase de clinker de cemento en la microestructura de la formulación C.

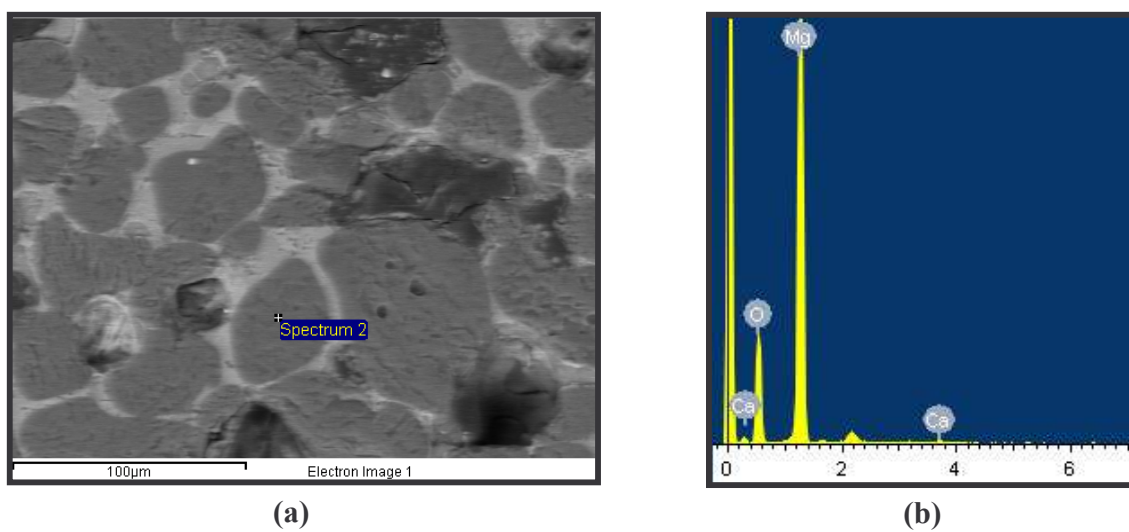


Figura 6.34. (a) Microestructura de la formulación C, donde se señala la fase magnesita; (b) Análisis de EDS de la fase óxido de magnesio de la formulación C.

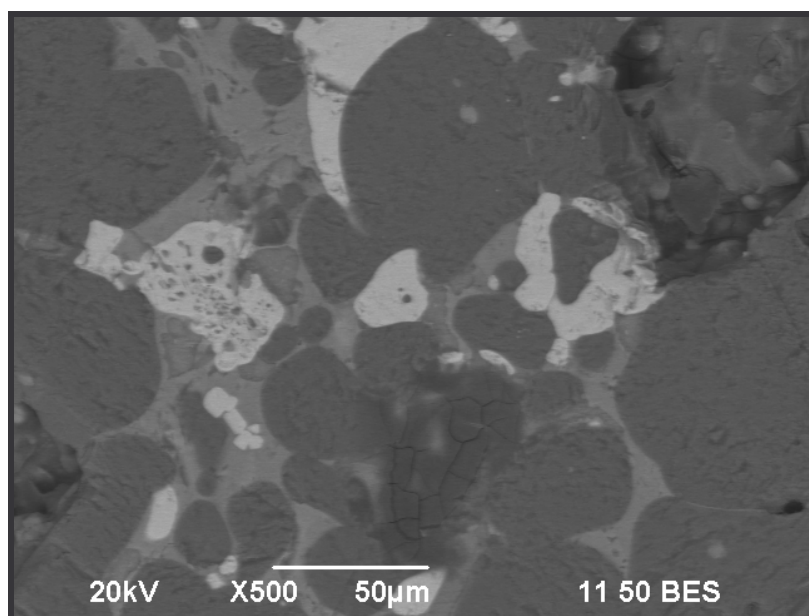


Figura 6.35. Microestructura de la formulación D. Se aprecia claramente la fase de clinker en forma de anillos. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.

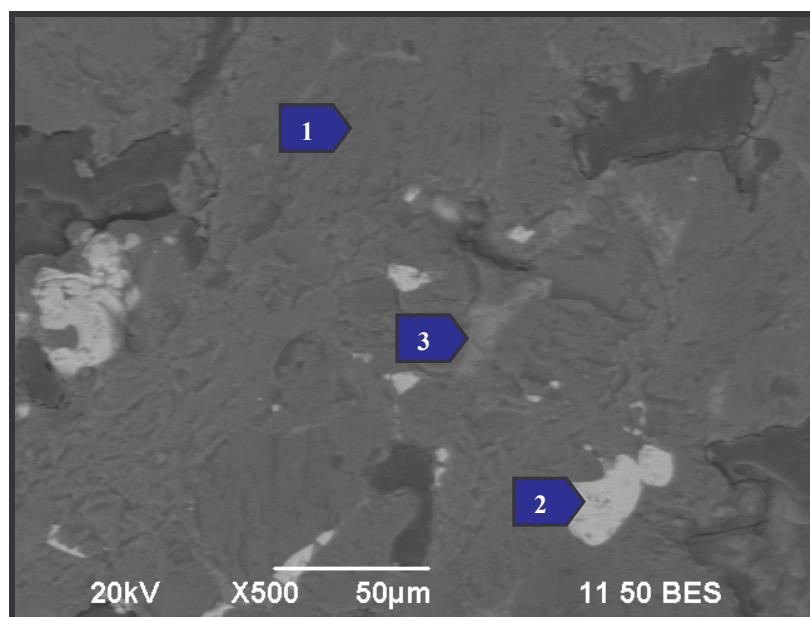


Figura 6.36. Microestructura de la formulación D. Se aprecian tres fases; 1) MgO, 2) CaZrO₃ y 3) Fase de clinker. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.

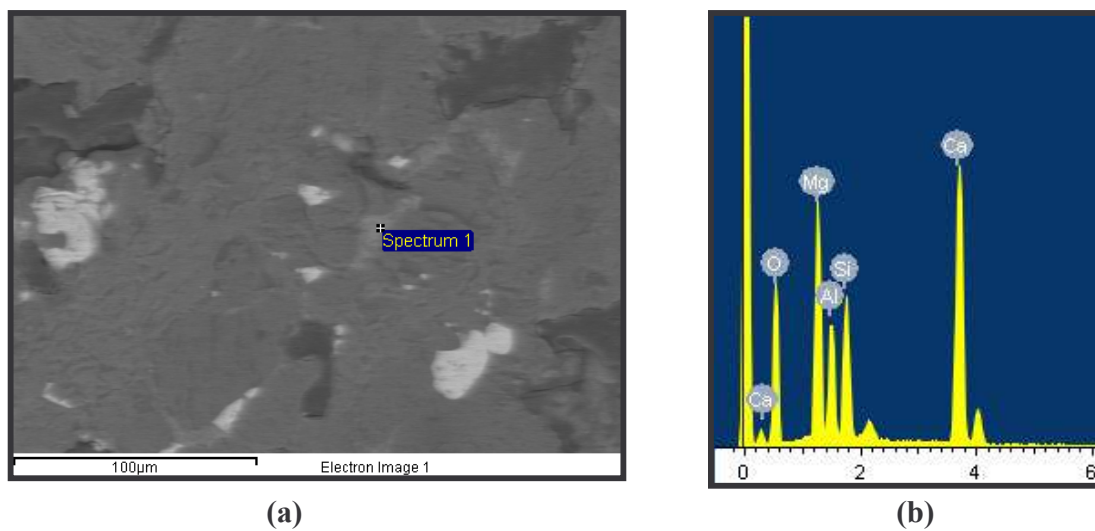


Figura 6.37. (a) Microestructura de la formulación D, donde se señala la fase de clinker de cemento; (b) Análisis de EDS de la fase de clinker de cemento de la formulación D.

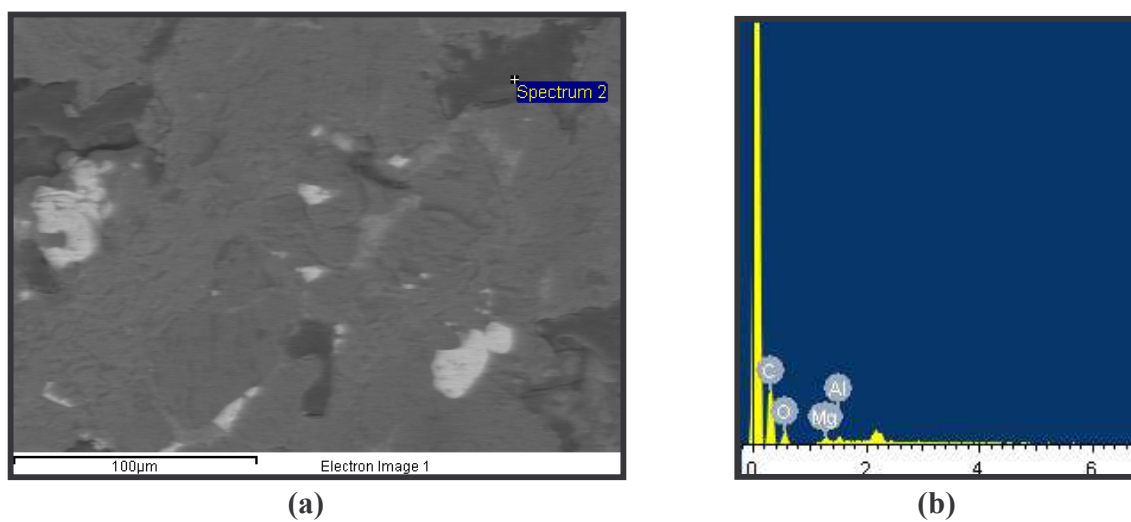


Figura 6.38. (a) Microestructura de la formulación D, donde se señala la fase gris más oscura, ésta en realidad pertenece a los residuos de grafito, el cual se usó para convertir a la muestra conductora.

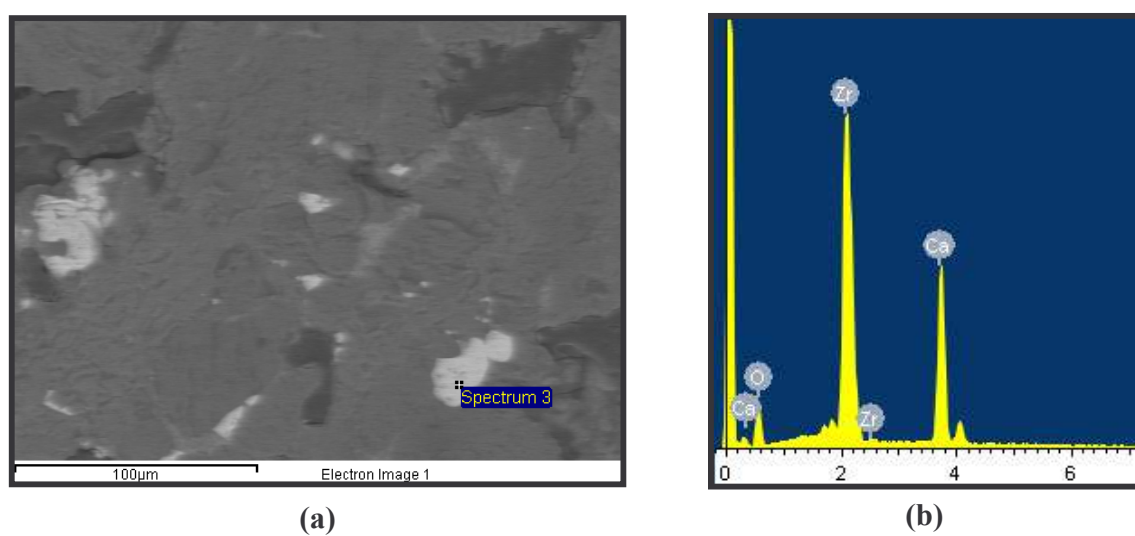


Figura 6.39. (a) Microestructura de la formulación D, donde se señala la fase gris clara; (b) Análisis de EDS de la fase circonato de calcio de la formulación D.

6.8.2. Ataque químico dinámico

Al finalizar la prueba de ataque químico dinámico se prosiguió al análisis visual. Las observaciones indicaron que no hubo una adherencia fuerte entre el ladrillo refractario y la harina cruda para clinker esto fue confirmado cuando al retirar los ladrillos refractarios del horno rotatorio la costra que se formó se desprendió fácilmente. Solamente, una ligera coloración se pudo observar en la superficie de la cara caliente menor a 1 mm de espesor. Los ladrillos presentan una buena estabilidad estructural ya que no hubo agrietamiento o desconchamiento de material.

Posterior al análisis visual, los ladrillos fueron seccionados transversalmente para obtener probetas de 20 x 15 mm para su análisis mediante el microscopio electrónico de barrido, esto con la finalidad de observar las posibles alteraciones microestructurales que se pudieran haber presentado.

Mediante las observaciones realizadas por la técnica de microscopía electrónica de barrido se pudo asentar que las cinco formulaciones evaluadas en este estudio no presentan reacción con la costra de clinker de cemento, además en forma general se presenta una microestructura de base refractaria magnesia-circonato de calcio sin modificación o alteración alguna, excepto en algunos casos en los cuales aparecieron ligeros rastros de fases de clinker de cemento pero en forma aislada.

En las figuras 6.40-6.43 se presenta la microestructura que apareció de forma general en las cinco formulaciones evaluadas.

En las micrografías de dichas figuras se observa la presencia de dos fases, la fase magnesia (granos de color gris oscuro) y la fase circonato de calcio (granos de color gris claros), además de una tercer fase que aparece de forma aislada y que corresponde a las fases del clinker de cemento y es corroborado por medio del análisis realizado mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS) de la figura 6.43. La fase

espinela magnesia-alúmina no pudo ser observada ya que se encuentra en bajas concentraciones.

Aunque se pudo observar claramente, que las fases de clinker formadas de manera aislada durante el ataque químico no alteraron la microestructura refractaria de las formulaciones evaluadas lo cual supone una buena estabilidad estructural de los ladrillos refractarios al contacto con las fases de clinker de cemento, en este tipo de ladrillos si es recomendable la formación de una costra estable para una mayor protección del revestimiento refractario más sin embargo, al desarrollar este tipo de ladrillos con matriz refractaria magnesia-circonato de calcio se pretende que estos resistan las condiciones de operación presentes en el horno rotatorio para cemento ya sea con o sin la formación de una costra estable.

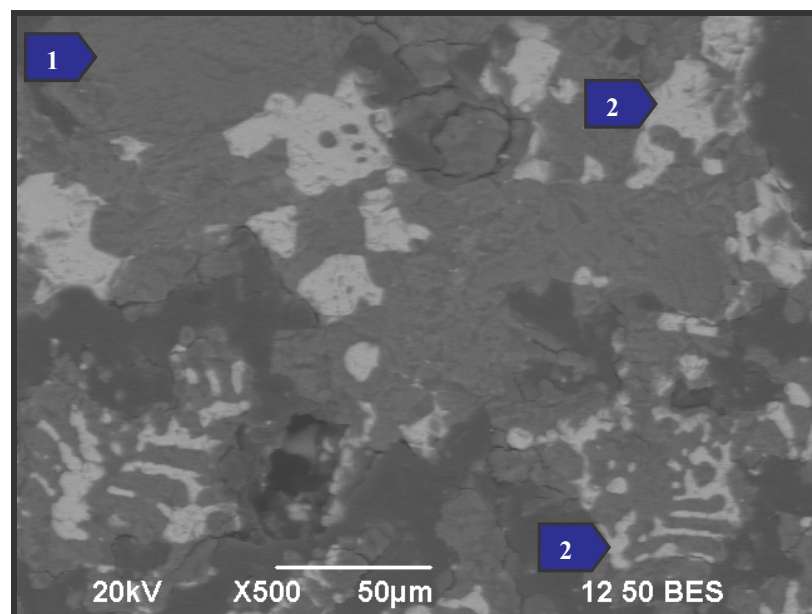


Figura 6.40. Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico de las formulaciones evaluadas en el presente estudio; 1) MgO , 2) CaZrO_3 . 500X. Técnica de electrones retrodispersados.

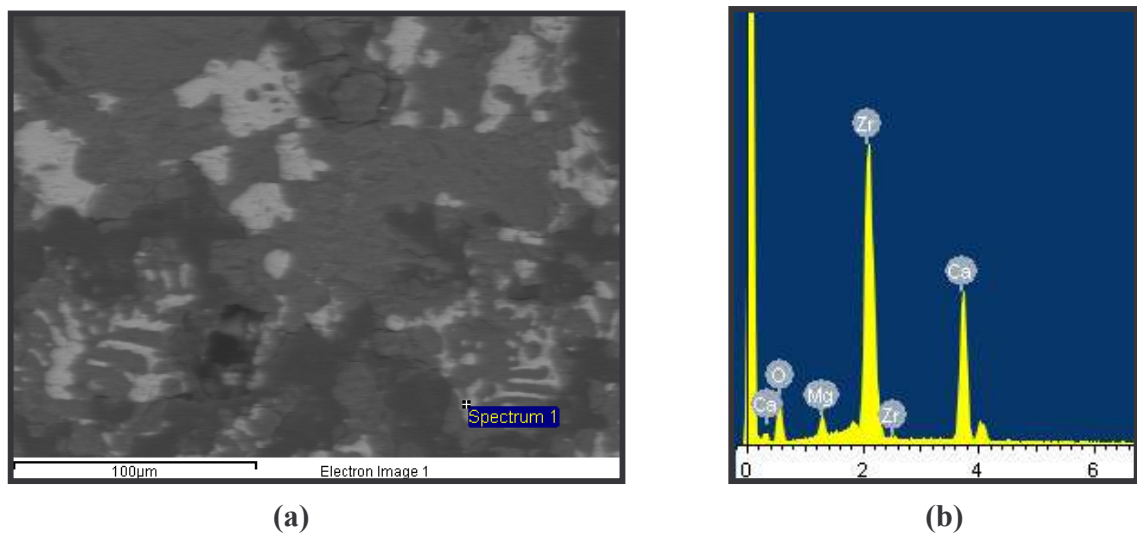


Figura 6.41. (a) Microestructura general desarrollada durante el ataque dinámico, donde se señala la fase gris clara; (b) Análisis de EDS de la fase circonato de calcio.

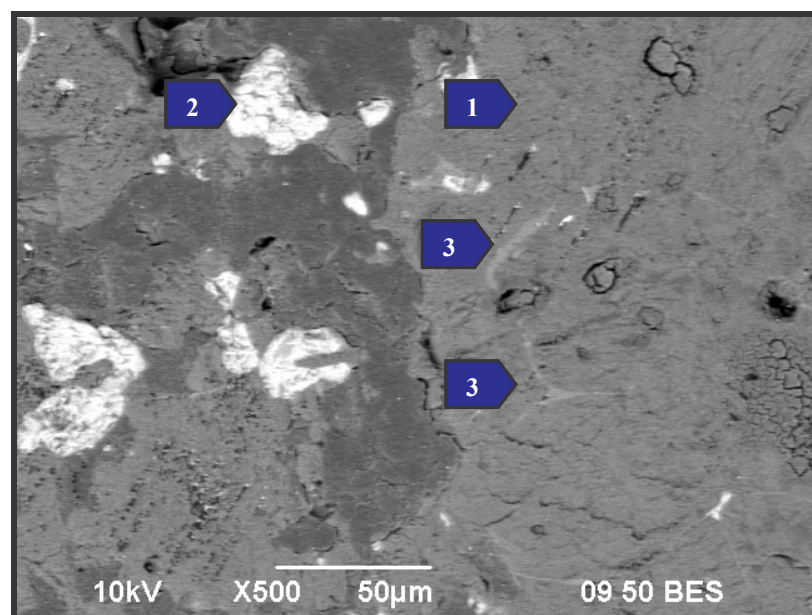


Figura 6.42. Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico. 1) MgO, 2) CaZrO₃, 3) Fases de clinker. 500X. Técnica de electrones retrodispersados.

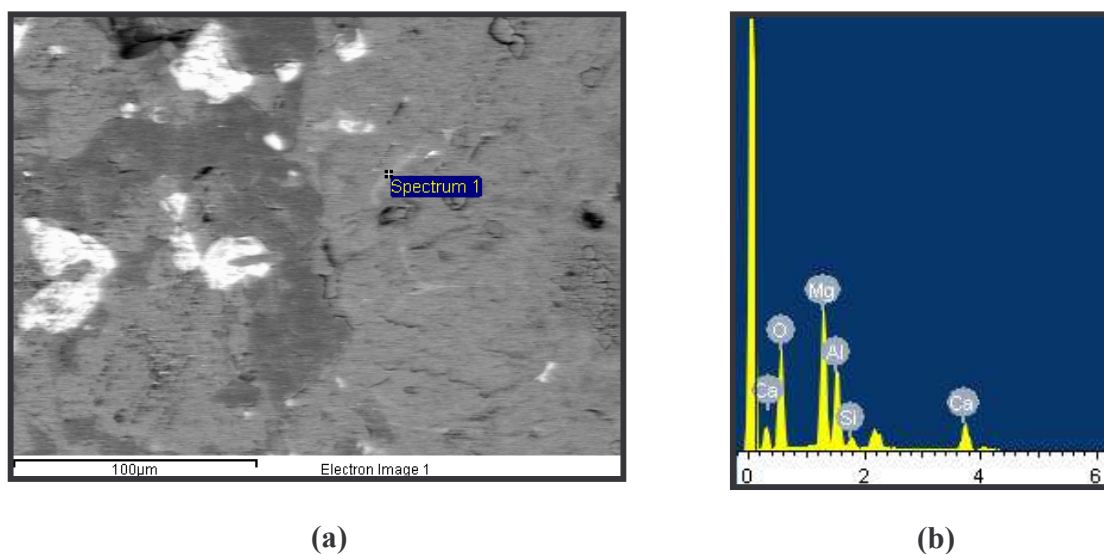


Figura 6.43. (a) Microestructura general desarrollada durante el ataque dinámico, donde se señala la fase de clinker de cemento; (b) Análisis de EDS de la fase clinker de cemento.

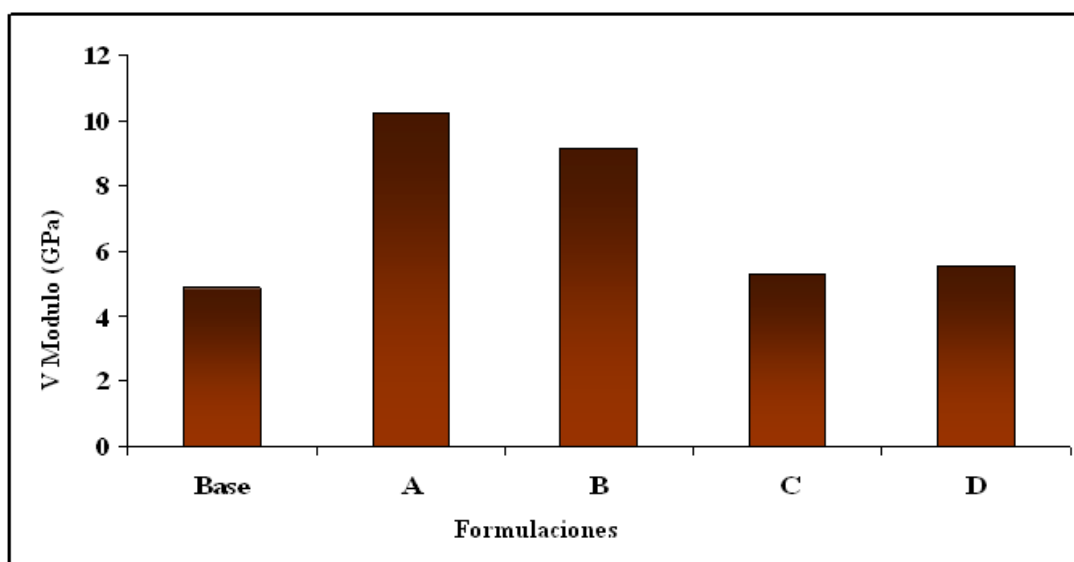
6.9. Prueba de flexibilidad (V modulo)

En la tabla 6.11 se presentan los valores promedios de la prueba del V modulo a temperatura ambiente (prueba de flexibilidad) para cada una de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo. En esta prueba se reportó la carga máxima a la cual se fracturo la probeta.

En la figura 6.44 el gráfico presenta una comparación visual de los valores entre cada formulación, con esto se trata de definir la relación existente entre el V modulo con respecto a la adición de espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4).

Tabla 6.11. Promedio de los valores de la prueba del V modulo (Prueba de flexibilidad).

Formulación	V Modulo (GPa)
Base	4.884
A	10.218
B	9.170
C	5.301
D	5.534

**Figura 6.44.** Gráfica de comparación de los valores promedio del V modulo a temperatura ambiente de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo.

En el gráfico de la figura 6.44, se puede observar que existe una tendencia al incremento a la resistencia al V modulo a temperatura ambiente al ser agregado la espinela magnesia-alúmina. El contenido más favorable de espinela para el aumento del V modulo (flexibilidad) es alcanzado en la formulación identificada como A (2.5% en peso de MgAl_2O_4).

Los valores obtenidos en esta prueba son bastante aceptables en todas las formulaciones evaluadas en el presente estudio. Los valores son comparables a los ya conocidos comercialmente (ladrillos de magnesio-espín, magnesio-hercinita), los cuales oscilan entre los 4 GPa.

Capítulo VII

CONCLUSIONES

- La estabilidad física de los ladrillos refractarios, de cada una de las formulaciones evaluadas en este estudio fue excelente durante su manejo antes y después del proceso de sinterizado.
- En base a los análisis realizados por medio de la microscopía electrónica de barrido, se puede concluir que la espinela magnesia alúmina (MgAl_2O_4) está localizada en las fronteras de grano y entre las partículas de magnesia y circonato de calcio actuando como liga cerámica.
- La porosidad presente en los ladrillos refractarios de cada formulación propuesta fue de grado medio, por lo que esta textura desarrollada en los ladrillos ayudó a la adherencia de costra según los resultados arrojados en la prueba de ataque químico estático.
- La influencia de la espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4) sobre las propiedades evaluadas de la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 (resistencia a la compresión en frío, modulo de ruptura en frío y caliente, V modulo) actuó favorablemente mejorándolas.

- De acuerdo con los resultados, se puede enunciar que el contenido de espinela magnesita-alúmina que resultó con el desarrollo de las mejores propiedades se encuentra entre los valores de la formulación A (2.5% espinela) y B (3.6% de espinela).
- El estudio realizado por microscopía electrónica de barrido y análisis mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS) del ataque químico, demostró que las 5 formulaciones evaluadas presentan buena estabilidad química en presencia de las fases de clinker de cemento, ya que no se presenta disolución en la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 .
- En base al estudio realizado en el presente trabajo se puede concluir, que las formulaciones evaluadas con contenido de espinela magnesita-alúmina (MgAl_2O_4) representan una gran alternativa de uso en los hornos rotatorios para la industria del cemento.

Capítulo VIII

Recomendaciones

- Es necesario realizar un estudio minucioso acerca de la adherencia de la costra sobre los ladrillos refractarios en base MgO-CaZrO_3 con adición de espinela magnesia-alúmina e incluir más métodos de evaluación, no solo por el método de ataque químico estático y dinámico.
- Es recomendado realizar estudios sobre la influencia de los álcalis en los ladrillos refractarios estudiados en el presente trabajo.
- Es indispensable probar industrialmente los ladrillos de las formulaciones desarrollados en el presente estudio.
- Se sugiere utilizar magnesia y alúmina como materia prima para la síntesis In. Situ. de la espinela magnesia-alúmina durante el sinterizado del ladrillo refractario para la reducción de costos.

Referencias

- (1) Bartha. P. and Kilischat. H.J. (1999). Present state of refractory lining for cement kilns. Ceramics News, Special Refractories, Vol. 6(3), 31-38
- (2) Kozuka. H., Kajita Y., Tuchiya. Y., Honda. T. and Ohta. S. (1993). New kind of chrome-free (MgO-CaO-ZrO_2) bricks for burning zone of rotary cement kiln. Proceedings of UNITECR'93. Oct. 31-Nov 3, 1993, Sao Paulo, Brazil, 1026-1037.
- (3) Kozuka. H., Kajita Y., Tuchiya. Y., Honda. T. and Ohta. S. (1995). Further improvements of MgO-CaO-ZrO_2 refractory bricks. . Proceedings of UNITECR'95, Nov 19-22, 1995, Kyoto Japan, Vol. 1, 256-263.
- (4) Rodríguez. E. A. (2003). Estudio sobre la influencia de la espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4) en una combinación innovadora de fases refractarias entre el $\text{MgO-CaZrO}_3\text{-ZrO}_2$. Tesis en opción al grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería de Materiales. U.A.N.L., F.I.M.E..
- (5) Contreras. J. E. (2003). Investigación sobre el efecto de la hercynita en la microestructura y propiedades de una combinación refractaria base MgO-CaZrO_3 . Tesis en opción al grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería de Materiales. U.A.N.L., F.I.M.E..
- (6) Contreras. J. E., Castillo. G. A., Rodríguez. E. A. (2003). About the influence of electrofused FeAl_2O_4 in a refractory base don MgO-CaZrO_3 by sintering on this properties. Proceedings of UNITECR'03, Oct. 2003, Osaka, Japan. Vol. 8
- (7) Castillo. G. A y Hernández. J. M. (2002) Análisis en el sistema MgO-CaZrO_3 para la obtención de fases refractarias. Programa Doctoral en Ing. de Materiales. FIME-UANL., 1-11
- (8) Serena. S., Sainz M. A. y Caballero A. (2003). Corrosion behavior of MgO/CaZrO_3 refractory matrix by clinker. Journal of the European Ceramic Society. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid, España.
- (9) Norton. F. H. Refractories. (1972). Editorial blume, primera edición española de la 4ª edición norteamericana
- (10) Reed. J. S. (1994). Principles of Ceramics Processing, Second Edition.
- (11) Meléndez J. M. (2006). Proceso Moderno de fabricación de refractarios. Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL.

- (12) Lee. W. E. and Rainforth. W. M. (1994). Ceramic Microstructures; Property Control By Processing.
- (13) Randall M. German. Sintering Theory and Practice.
- (14) Trujillo S. M. Influencia de la distribución granulométrica en las propiedades físicas y en las características de aplicación de especialidades refractarias básicas. Refractarios Mexicanos/INDRESCO. p.682-693
- (15) Richerson. D. W. (1992). Modern Ceramic Engineering; Properties, Processing and Use in Design, Second Edition
- (16) Gómez. S. E. Influencia del Proceso de Quemado sobre las Propiedades de Los Ladrillos Refractarios Básicos. Refractarios Mexicanos. p. 6-21
- (17) Potgieter. J. H. (1997). High temperature chemistry in a cement clinker kiln. S.Afr.J.Chem. 50 (3).
- (18) Guo, Zongqi. (2001). Coatability of cement clinker on basic refractories. Montreal Univerity
- (19) Taylor. H. F. W. (1997). Cement Chemistry, Second Edition, published by Thomas Telford Service Ltd., London, Great British, p.1-28
- (20) Lea, F. M. and Parker. T. W. (1934). Investigation of a portion of the quaternary system $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_3\text{A}_3\text{-C}_4\text{AF}$. Philosophical Transactions of Royal Society, No.234, p.731-737
- (21) Czernin. W. (1980). Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers, Second English Edition, published by Foreign Publications, New York, USA, p.13-30
- (22) <http://continentalcement.com> –Continental Cement Company, LLC.
- (23) Hewlett. P.C. (1998). Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition published by Arnold Publishers, London, Great British. P. 95-239
- (24) Wei. S, Wenxi. H. and Panyong. M. (1990). Process Technology of Portland Cement, in Chinese, published by Polytechnic University Publishers. Wuhan. China. P. 6-83
- (25) Glasser. F. P. and Marr. J. (1980). Sulfates in cement clinkerizing, immiscibility between sulphate and oxide mutes at 1350°C. Cement and Concrete Research, 10, 753-758
- (26) Timashev. V. V. (1980). The kinetics of clinker formation: the structure and composition of clinker and its phases, Proceedings of the 7th International Congress of the Chemistry of Cement. Paris France, Vol. 1, 1-31

- (27) Wajdowicz. A. A. (1993). Correlation of Basic Refractory Brick Development with the Evolution of Cement Industrial Kilns. UNITECR'93 Congress., p. 173-197
- (28) Mukerji. J. Refractory for Cement Rotary Kiln. Central Gas and Ceramic Research Institute Jadarpur., 125-132
- (29) Griffin. D. J. (1989). The application of Magnesia-Zirconia Brick in the Burning Zones of Rotary Cement Kilns. UNITECR'89 Proceedings., 350-367
- (30) Partridge. T. J. (1996). Cement kiln refractories for the chrome-free solution., Export Regional Sales Manager, Baker Refractories., 2-6
- (31) Itoh K., Takemoto M., Ogata. M. (2000) Recent trends in cement kiln refractories. Shinagawa Technical Report, vol. 43., 45-58
- (32) Dávila H. J. C. (1989). Refractarios magnesita-espinel para horno de cemento: Experiencias, Limitaciones y Alternativas. UNITECR'89 Proceedings., 306-323
- (33) Bongers V. U. and Stradtman. J. Wulfrath/Deutschland. (1995). Basic refractories for the burning and transition zones of cement kilns. ZKG International-No.4., 231-240
- (34) Kusunose. H. Kenmochi. I. and Yamada. T. (1992). 371,323
- (35) Steinbiss. (1979). Zement-Kalk-Gips. 604-608
- (36) Nakajima. E., Tsuchiya. Y., Tokunaga. K., Ohta. S., Honda. T. and Kozuka. H. (1995). Relationship between the ovality of a cement kiln and the wear rate of refractories. Taikabutsu Overseas, Vol.47, No.7. 353-360
- (37) Hegde. S. B. and Chaturvedi. S. (1995) Effect of alkalis on alumina refractories in cement rotary kilns. Refractories, Vol.36. No. 5-6, 184-188
- (38) Barthel. H. and Kaltner E. (1987). The Basic refractory lining of cement Rotary kilns to conform to changed requirements. Proceedings of the 2nd International Conference on Refractories, Nov. 10-13, 1987, Tokyo, Japan, Vol.2, 623-639
- (39) Radovanovic. S. V. (1995). The reactions between zirconia from MgO-ZrO₂ refractories and the compounds of Portland cement clinker. Proceedings of UNITECR'95, Nov. 19-22, 1995 Kyoto, Japan, Vol. 1, 224-232
- (40) Ishigaya. Y., Nara. K. and Matsuzuru. M. (1998). Improvement of Basic brick for burning zone of cement kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 8 (1), 40-42
- (41) Honda. T. and Ohata. S. (1997). Evaluation techniques for refractories used in Rotary cement kilns. Taikabutsu Overseas, Vol. 17 (4), 50-58

- (42) Rigaud. M., Cherif. K. and Kovac. V. (1997). Development of methods to measure the ability to coat and the adherence of coating on refractories. Bibliographical Review for Portland Cement Association, CIREP – Ecole Polytechnique, March 15, 1997, p. 1-34
- (43) Prange. R., Bongers. U., Hartenstein. J. and Stradtman. J. (1995). Present state and future trends in the use of basic refractories in cement and lime kilns. Proceedings of UNITECR'95, Nov. 19-22, 1995, Kyoto, Japan, Vol. 1, 248-255
- (44) Imlach. J. A. and Muller. H. P. (1980). Practice relevant test for the determination of coating behaviour in the burning zone of rotary cement kilns. Zement-Kalk-Gips, Vol. 33(11), 575-580
- (45) Igawa. T., Yamamoto. H., Kimotsu. H., Hayashi. Y., Matsuzuru. M. and Ukawa. S. (1995). Chrome-free Tricks with good adhesion of coating in cement Rotary kiln. Taikabutsu Overseas, Vol.15 (3), 36-40
- (46) Hiragushi. K., Shikano. H. and Ohishi. M. (1989). Cement clinker sticking properties of basic bricks in cement kilns. Taikabutsu Overseas, Vol.9 (4), 15-19
- (47) Kock. H. (1980). Coating test with practical applications for determining coating behaviour in the burning zone of cement rotary kilns: Zement-Kalk-Gips, Ed. A. Vol. 33(2), 77-83
- (48) Hara. K., Kusunose. H. and Tokunaga. K. (1985). Refractories for cement industry. Taikabutsu Overseas, Vol.5 (1), 39-50
- (49) Nachtwey. W. and Weibel. G. (1988). Theory and Practice of thermal insulation of basdic lined zones in rotary kilns, Zement-Kalk-Gips, International Refratechnik Report No.33. Vol. 41(3), 125-128
- (50) Miller. T. (1981). Characterization of clinker coating in rotary cement kilns. I.E.E.E. Cement Industry Technoical Conference, Lancaster, Pennsylvania, USA, May 10-14, 1981
- (51) Wajdowicz. A. A. (1993). Correlation of basic refractory brick development with the evolution of cement industrial kilns. Proceedings of UNITECR'93, Oct. 31-Nov. 3, 1993, Sao Paulo, Brazil, 173-197
- (52) Yamaguchi. A. (1989). Dolomite refractory and atmosphere in burning zone of cement kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 9 (4), 3-11
- (53) Yasuda. Y. and Takemoto. M. (1989). Influence of alkali oxide and sulphur on the wear of dolomite bricks in cement kiln. Vol. 9 (4), 30-32
- (54) Honda. T. (1989). Thermodynamic consideration of dolomite bricks used in a rotary cement kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 9 (4), 47-51

- (55) Yoshida. T., Wakamoto. E., Ohara. M. and Ojima. T. (1996). Development of Mgo-CaO type bricks for sintering zone of cement rotary kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 16 (1), 45-49
- (56) Sato. A., Tsuchiya. I., Takahashi. H., Ishii. T., Takerbayashi. K. and Kawakami. T. (1988). Effect of thermal shock on the structure changes of the basic refractories for cement rotary kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 8 (1), 37-39
- (57) Ishii. H., Endo. S., Yasuda. Y. and Takemoto. M. (1988). Experience with dolomite Tricks in large cement rotary kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 8 (1), 33-36
- (58) Odanaka. S., Hara K., Kusunose. H. and Tokunage. K. (1986). Refractories for cement production, history and current status. Taikabutsu Overseas, Vol. 6 (2), 62-71
- (59) Naefe. H., Nazire. M., and Walk. H. (1993). Optimum chrome-free burning zone lining for rotary cement kilns. Zement-Kalk-Gips, International, Vol. 46 (4), 204-210
- (60) Kuennecke. M., Wieland. K. and Faizullah. H. (1986). The correlation between burning zone linings and operation of cement rotary kilns- Part I. World Cement, Vol. 17 (5), 189-198
- (61) Uzaki. N., Tsuchiya. I., Takahashi. H., Kawakami. T., Kawashima. K. and Takebayashi. K. (1988). Study on spalling resistance of magnesia-dolomite bricks. Taikabutsu Overseas, Vol. 40 (2), 106-108
- (62) Tokunaga. K., Kozoka. H., Honda T. and Tanamura. F. (1991). Further improvement in high temperature strength, coating adherence, and corrosion resistance of magnesia spinel bricks for rotary cement kiln. . Proceedings of UNITECR'91, 2nd Ed., September 23-26, 1991, Aachen, Germany, p.431-435
- (63) Wiesbaden. M. .M. (1981). Service life of refractory linings in the transition zone of large rotary kilns, results obtained by the VDZ working committee-refractory. Zement-Kalk-Gips, Vol. 34(8), 403-406
- (64) Schultz Loup. M. and Segadaes. A. M. (1991). Refractory castables in the cement rotary kiln: chemical corrosion versus thermal shock. Proceedings of UNITECR'91, 2nd Ed., September 23-26, 1991, Aachen, Germany, p.440-443
- (65) Schubin. W. I., Gnedina. I. A. and Sokolinskaja. T. A. (1986). Rapid method of checking the coating and lining in the burning zone of the rotary kiln. Zement-Kalk-Gips, Vol. 35(9), 410-411

- (66) Scheubei. B. (1989). Raw material properties and temperature profile factors influencing clinker quality and refractory lining. Zement-Kalk-Gips, Vol. 42(10), 532-538
- (67) Saxer. B. (1980) Estimating the fatigue strenght of Rotary kilos tyres. Zement-Kalk-Gips, Vol. 33(6), 314-318
- (68) Grosse-Daldrup. H. and Scheubel. B. (1996). Alternative fuels and their impact on refractory lining. Reprint from World Cement, March 1996, Refractechnik Report No.45
- (69) Walter. H. and Weibel. G. (1992). Lining recommendation for high thermally stressed lime recovery kilos. Reprint from World Cement. December 1992. Refractechnik Report No.40
- (70) Hein. J. C. (1982). Contribution on the determination of stresses, Straits and ovalities in Rotary kilos, taking accounts the stiffening effect of the lining. Zement-Kalk-Gips, Vol. 35(9), 464-477
- (71) Erni. H. and Schneider. F. (1979). Deformation of Rotary kilos and their effect in lining life. Zement-Kalk-Gips, Vol. 32(5), 236-243
- (72) Steinbib. E. (1979). Effect of tyre clearance and tyre ovality on kiln shell deformation. Zement-Kalk-Gips, Vol. 32(12), 604-608
- (73) Aderson. K. T. (1981). Loads and overloads on kiln supports. Zement-Kalk-Gips, Vol. 34(4), 197-201
- (74) Kingery. W. D. (1976). Introduction to Ceramics, Segunda edición 1976.
- (75) Chesters. J. H. (1973). Refractories: Production and Properties. Published by The Iron and Steel Institute. 1973.
- (76) Gruver. S. P. (2001). Magnesia-Spinel Refractory Brick. Patente no. 6261983, Estados Unidos, Julio de 2001
- (77) Buchebner. G. and Harmuth. H. (1999). Magnesia-Hercynite Bricks: An Innovative Burnt Basic Refractory, UNITECR'99. Berlín, Septiembre 1999
- (78) American Foundrymen's Society, Inc; (1994). Refractories Manual, 1994
- (79) http://www accuratus.com/Zirconium_Dioxide.htm. Zirconium Dioxide (ZrO₂)
- (80) Yong D., Zhanpeng. J. and Peiyun H. (1992). Thermodynamic Calculation of the Zirconia-Calcia System. Journal of The American Ceramic Society, Vol. 75 No 11, 1992, 3040-3048

- (81) Levin. E. M. and F. M. Howard. (1985). Phase Diagrams for Ceramists, Vol III, Editorial. The American Ceramic Society Inc., Segunda edición, 1985, p.106
- (82) Smart. L. and Moore E. (1995). Química del estado sólido, 1995
- (83) Zhongting M. and Dieter J. (2000). Physicochemical and Technological Performance of Alumina-Spinel Refractories for use in Steelmaking. Veitsch-Radex, Vol. 2, 2000, 3-14
- (84) A. Ghosh, Ritwik Sarkar, B. Mukherjee, S.K. Das. Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory. Journal of the European Ceramic Society. Refractories Division, Central Glass and Ceramic Research Institute, Kolkata, India. Junio 2003
- (85) Aksel C., Riley. F. L. (2003). Effect of the particles size distribution of spinel on the mechanical properties and thermal shock performance of MgO-spinel composites. Journal of the European Ceramic Society. Department of Materials Science and Engineering, Anadolu Univerity, Iki Eylul Campus. Febrero 2003
- (86) Aksel C., Warren. P. D., Riley F. L. (2003). Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock. Journal of the European Ceramic Society. Department of Materials Science and Engineering, Anadolu Univerity, Iki Eylul Campus. Julio 2003
- (87) Geith M., Majcenovic. C., Wiry. A. Hercynite and Galaxite-“Active Spinel”, Additives for Excellent Cement Rotary Kiln Bricks.
- (88) Levin. E. M., Howard F. M. (1985). Phase Diagrams for Ceramists, Vol. III. Ed. The American Ceramic Society; Segunda edición 1985
- (89) Nievoll. J. and Buchberger. B. (1999). Performance of New Chrome Free Magnesia Bricks in Precalciner Kilns. Veitsch-Radex, Vol. 1, 1999, 57-64
- (90) U. V. Bongers y J. Stradmann. (2000). Dolomía, la solución para la zona de sinterización de los hornos rotativos de cemento. Grupo Wülfrath de refractarios y cerámicos. Alemania. Enero 2000
- (91) U. V. Bongers, D. I. Ridell and J. Stradtman. (1996). Experience with Basic refractories in modern cement kilns. Wülfrath Refractories and Ceramics Group Dolomitwerke GMBH, report how lining performance life can be extended by appropriate refractory selection. Diciembre 1996
- (92) U. V. Bongers y J. Stradmann. (1995). Avances y progresos conseguidos en el uso de refractarios básicos en el horno de cemento y cal. Grupo Wülfrath de refractarios y cerámicos. Alemania. Octubre 1995

- (93) U. V. Bongers, J. Harttenstein, R. Prange y J. Stradmann. (2001). Investigación sobre el desgaste de los ladrillos de magnesia espinela en el horno rotativo de cemento. Wülfrath Refractories GMBH (Alemania). Enero 2001
- (94) J. Klischat, G. Weibel, P. Bartha. (1997). State of development of chromite-free magnesia bricks for the cement industry. Göttingen/Deutschland. ZKG International. 1997
- (95) Macey C. L. (1992). Alternative brick keeps kilns out of environmental hot seat.,1992, 26-29
- (96) Rodríguez. J. L., Baudín. C., Pena. (2003). P. Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in MgO-CaZrO₃-calcium silicate materials. CINVESTAV. México. Abril 2003
- (97) Knizek. I. La Heterogeneidad de los Refractarios. La importancia de la textura en términos de la liga y de la matriz para la resistencia a sustancias fundidas. 1-12
- (98) González. E. R. (2008). Estudio de la distribución granulométrica a escala industrial en los refractarios básicos de magnesia. Tesis en opción al grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería de Materiales. U.A.N.L., F.I.M.E., 2008
- (99) ASTM C 830-93. (1995). Apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 15.01, 1995
- (100) ASTM C 133-97. (1995). Cold crushing strength and modulus of rupture of refractories. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 15.01, 1995
- (101) ASTM C 583-90. (1995). Modulus of rupture of refractory materials at elevated temperatures. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 15.01, 1995
- (102) ASTM C 768-85. (1995). Drip slag testing refractory brick at high temperature. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 15.01, 1995
- (103) ASTM C 874-85. (1995). Practice for rotary slag testing of refractory materials. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 15.01, 1995